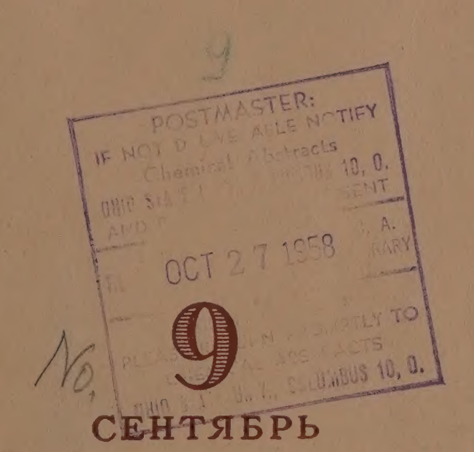
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 9

СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 14.
Отделение химических наук

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 15/IX 1958 г. Т-08868 Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $4^1/_4$
Печ. л. 11,65+3 вкл. Уч.-изд. л. 12,7. Тираж 3240 экз. Заказ 770

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ШЕМЯКИН

Глубокоуважаемый Михаил Михайлович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с пятидесятилетием со дня рождения.

Ваши исследования в области химии природных и биологически активных соединений, особенно широко развернутые работы по химии и биохимии антибиотиков, а также по теоретической органической химии и синтезу хорошо известны широкому кругу химиков. Вам удается успешно сочетать Вашу научную деятельность с большой научно-организационной работой в Отделении химических наук.

Желаем Вам, дорогой Михаил Михайлович, доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

Отделение химических наук
Академии наук СССР
и Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»



МАРТИН ИЗРАИЛЕВИЧ КАБАЧНИК

Глубокоуважаемый Мартин Израилевич!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с пятидесятилетием со дня рождения и тридцатилетием Вашей многосторонней научной деятельности.

Ваши исследования в области химии фосфорорганических соединений и теории таутомерных равновесий хорошо известны широкому кругу химиков-органиков.

Желаем Вам, дорогой Мартин Израилевич здоровья и дальнейших творческих успехов в Вашей научной деятельности.

Отделение химических наук
Академии наук СССР
и Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 9

С. З. МАКАРОВ и В. Н. ЧАМОВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 14. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $K_2CO_3—H_2O_2—H_2O$

ВВЕДЕНИЕ

В ранее изученной нами системе $Na_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ [1] было показано, что при взаимодействии карбоната натрия с водными растворами перекиси водорода, в интервале температур 0—20°, образуются только пергидраты, продукты присоединения H_2O_2 к Na_2CO_3 : $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 1,5\ H_2O_2$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O_2$ и $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O_2$. Вопреки представлению Танатара [2] «истинные перекисные соединения» — перкарбонаты — при этом не получаются.

Работами Казанецкого [3] было показано, что при обработке углекислого калия 25%-ным раствором перекиси водорода могут быть получены два соединения, отличающиеся количеством активного кислорода, общего состава: $K_2CO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 0,5H_2O_2$. и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. На основании данных анализа Казанецкий сделал заключение, что эти соединения можно рассматривать или как молекулярные соединения углекислого калия и перекиси водорода, или как соль угольной кислоты, в которой оба водорода водного остатка замещены перекисными соединениями, т. е. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 0,5H_2O$ или

```
K — O — O
          \
           C = O + 2H2O.
          /
K — O — O
```

Синтетический путь получения и проведенный объем исследований по пергидратам карбонатов щелочных металлов недостаточен для категорического утверждения их строения. Однако по аналогии с изученными твердыми фазами в системе $Na_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ [1] следует ожидать, что K_2CO_3 с водными растворами H_2O_2 будет образовывать соединения пергидратного типа, а не гидраты перкарбонатов.

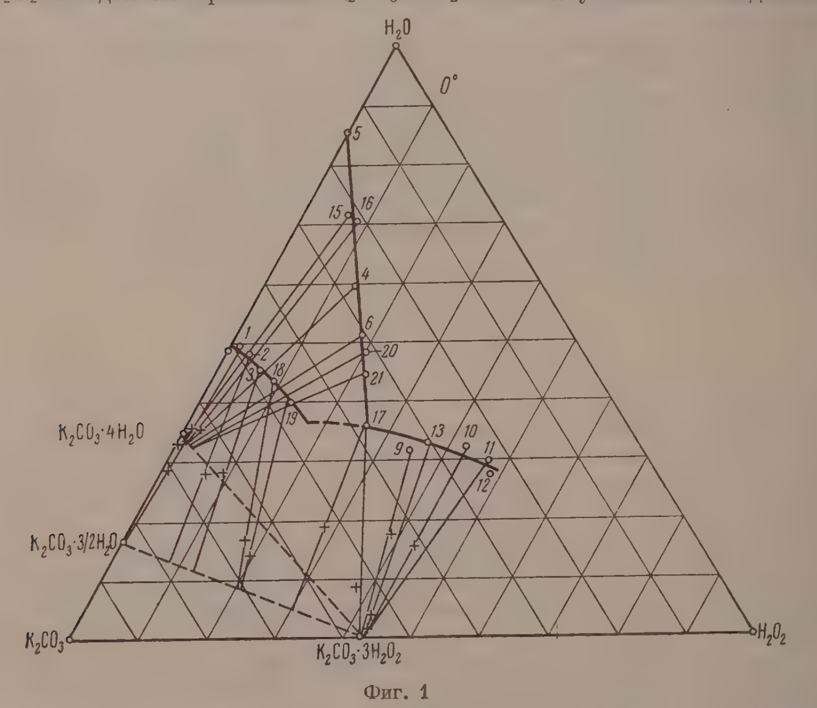
Одновременно следует отметить, что основной компонент системы $K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ — углекислый калий — достаточно хорошо изучен и данные по его растворимости имеются во всех справочниках. Известны два гидрата K_2CO_3 : $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, устойчивый до —6,2°, и гидрат $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, существующий в равновесии с насыщенными водными растворами от —6,2° до температуры эвтектики — 36,5°. Никаких других гидратных форм K_2CO_3 в литературе не указывается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение системы $K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ методом растворимости производилось при 20° в термостате с толуоловым терморегулятором при 0° и —10° в дьюаре со льдом или холодильной смесью. В качестве исходных материалов применялись продукты высокой чистоты: $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Химически чистый K_2CO_3 с содержанием

K_2CO_3 не менее 99,64% получали из х. ч. $KHCO_3$ нагреванием до 200—250°. $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ был получен выпариванием и кристаллизацией растворов K_2CO_3 в H_2O, а $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ — из насыщенного при комнатной температуре раствора K_2CO_3 охлаждением до —5°. Первоначально $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ получали действием 25% H_2O_2 на углекислый калий в отношениях 1 вес. ч. K_2CO_3 : 5 вес. ч. 25% H_2O_2. При прибавлении этилового спирта происходит расслаивание и образуется слой тяжелой маслянистой жидкости; из этой жидкости на холоду при —15° через несколько часов выделяются ромбические кристаллы состава $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Анализ этих кристаллов, приготовленных по существующему в литературе рецепту, показал: K_2CO_3 58.32%; H_2O_2 41,58% при теоретическом содержании K_2CO_3 57,54% и H_2O_2 42,46%. В сосуд для растворимости загружалась одна из указанных выше солей и перекись водорода различной концентрации. Равновесие в растворах данной системы устанавливалось через 1—2 часа. Содержание K_2CO_3 в пробах определялось титрованием 0,1 *N* H_2SO_4 в присутствии метилоранжа после разложения перекиси водорода. Содержание H_2O_2 или активного кислорода — титрованием 0,1 *N* $KMnO_4$ в растворе $^1/_5H_2SO_4$. Полученные аналитические данные пересчитывались на K_2CO_3, H_2O_2 и H_2O и наносились на треугольную диаграмму. Состав твердых фаз определялся по методу остатков и корректировался микроскопически.

1. Изотерма 0° С. При изучении равновесий при 0° в качестве возможных твердых фаз были использованы $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, $K_2CO_3 \cdot ^3/_2H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Введенные кристаллы $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ в этих условиях немедленно



Фиг. 1

переходили в неизвестный ранее гидрат $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$. При этом растворы оказывались с резко пониженным содержанием K_2CO_3 по сравнению с растворами, насыщенными относительно $K_2CO_3 \cdot ^3/_2H_2O$ более чем в 3 раза. Растворимость K_2CO_3 в воде, в равновесии с твердой фазой $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$, равная 15,0%, по мере увеличения содержания H_2O_2 в растворе непрерывно увеличивалась, достигая максимального значения 38,24% в переходной точке *17* диаграммы (фиг. 1) с твердыми фазами $K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3$ —

$-3H_2O_2$. При дальнейшем (выше 26,6%) содержании H_2O_2 в растворе равновесной твердой фазой был трипергидрат K_2CO_3, прослеженный до концентрации H_2O_2 48,8%. Таким образом, изотерма 0°, в условиях стабильного равновесия, характеризуется наличием только двух ветвей, соответствующих условиям существования двух твердых фаз: $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ в равновесии с жидкими фазами. Эти результаты весьма интересны в том отношении, что по имеющимся в литературе данным $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ не выделяется из растворов, существует в условиях, по-видимому, высокого пересыщения, и может быть получен только при длительном вымораживании растворов, содержащих H_2O_2 и K_2CO_3. Если же в качестве исходной твердой фазы взять не $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, а обычный гидрат $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$, то происходят существенные изменения в содержании K_2CO_3 в жидкой фазе и в положении новой возникающей ветви изотермы, соответствующей существованию $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ в равновесии с жидкой фазой. Начальная растворимость K_2CO_3 с 15,00% увеличивается до 51,28%, но лучи остатков для точек № 2, 3, 18, 19 не пересекаются в фигуративной точке $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$, как это следовало бы ожидать в случае наличия стабильного равновесия. Относительное их положение указывает на наличие как бы твердых фаз переменного состава, но в действительности мы имеем непрерывный переход $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ в $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ с вероятной точкой для $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ с составом жидкой фазы: K_2CO_3 46,0;

Таблица 1

Данные растворимости в системе $K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ при 0°

№ точки	Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Твердые фазы
	K_2CO_3	H_2O_2	H_2O	K_2CO_3	H_2O_2	H_2O	
			Стабильное				
5	15,00	0,0	85,00	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
15	22,51	6,42	71,07	67,00	—	33,00	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
16	21,98	8,75	69,27	64,75	0,90	34,35	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
4	27,87	13,33	58,80	63,07	2,48	34,45	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
6	30,79	18,83	50,38	65,98	1,40	32,62	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
20	31,67	20,83	47,50	65,75	1,25	33,0	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
14	32,56	24,58	42,86	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
21	33,14	22,43	44,42	62,63	2,41	34,96	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
8	34,26	24,29	41,45	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
7	33,17	26,35	40,48	52,98	28,69	18,33	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
17	38,24	26,62	35,14	52,72	38,33	8,95	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
9	34,54	34,06	31,40	43,62	39,73	16,65	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
13	30,96	36,67	32,37	55,26	43,00	1,74	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
10	25,65	42,84	31,51	41,83	43,14	15,05	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
11	23,40	47,10	19,50	54,03	42,70	3,27	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
12	19,87	48,78	31,35	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
			Метастабильное				
0	51,28	0,0	48,72	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
1	48,95	1,86	49,19	70,33	0,80	28,87	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
2	49,32	3,45	47,23	65,35	6,58	24,07	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
3	48,96	6,28	44,76	62,24	9,34	28,42	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
18	47,70	9,50	42,80	65,73	18,00	16,27	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
19	47,12	13,19	38,98	66,29	19,90	13,81	$K_3CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
—	(46,0)	(18,0)	(36,0)	—	—	—	$(K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2)$

H_2O_2 17,5 и H_2O 36,5%. Метастабильное состояние растворов заменяется стабильным и на диаграмме отмечается ветвью точек № 17, 9, 13, 10, 11, 12 с твердой фазой $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Полученные экспериментальные данные для изотермы 0° системы $K_2CO_3—H_2O_2 — H_2O$ сведены в табл. 1. Таким образом, для данных условий мы имеем интересный случай наличия равновесий стабильного и метастабильного, причем стабильное равновесие возникает с ранее неизвестным для K_2CO_3 гидратом.

Наличие большой области пересыщения на диаграмме фиг. 1, заключенной между ветвями изотерм для $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$, и определяет трудности, указываемые в литературе в опытах синтетического получения $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, связанные с расслаиванием насыщенных растворов и временем трансформирования $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ в $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. При рассмотрении данных изотермы 0° для этой системы следует отметить высокий гидратирующий эффект H_2O_2 на $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и резкое увеличение растворимости K_2CO_3 от 15,00 до 38,24% (точка № 17).

2. Изотерма 20° С. Результаты исследований при 20° сведены в табл. 2 и изображены графически на фиг. 2. При 20° твердыми фазами являются те же соединения, что и при 0°, а именно: $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$, $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ и

Таблица 2

Данные растворимости в системе $K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ при 20°С

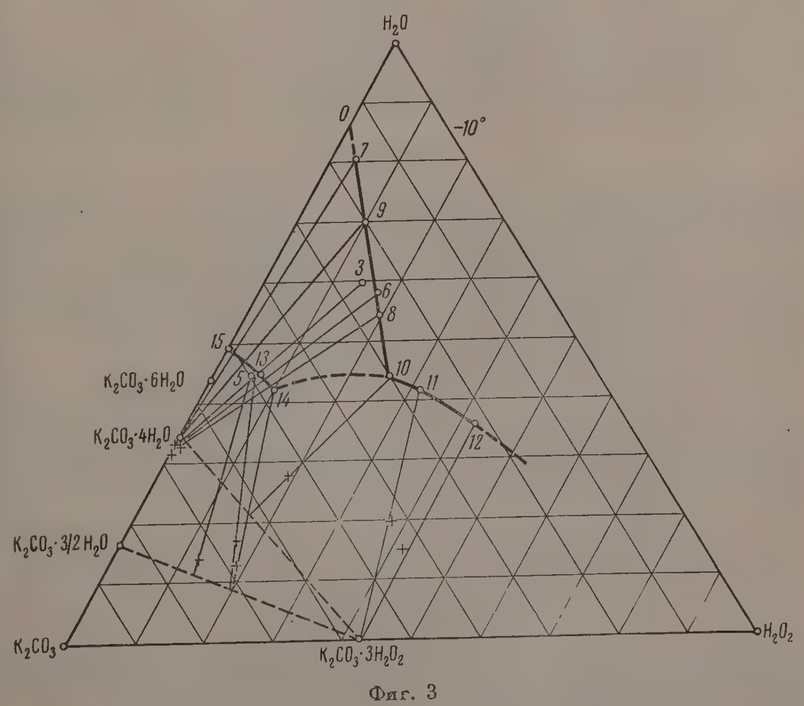
№ точки	Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Твердые фазы
	K_2CO_3	H_2O_2	H_2O	K_2CO_3	H_2O_2	H_2O	
				Стабильное			
0	19,01	—	80,99	62,92	—	37,08	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
9	22,67	3,50	73,83	54,75	1,34	43,91	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
5	26,17	9,34	64,49	66,00	1,02	32,98	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
6	30,28	14,27	55,48	61,66	2,82	35,52	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
17	38,18	23,27	38,55	56,45	36,75	6,80	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
10	39,10	23,80	37,10	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
7	39,63	24,87	95,50	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
18	40,20	27,12	32,68	56,62	40,98	2,40	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
19	38,70	29,28	32,02	54,36	40,40	5,24	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
20	38,66	31,98	29,36	56,02	40,33	3,65	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
				Метастабильное			
21	53,84	—	46,16	81,90	—	18,10	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
4	50,70	1,79	47,51	70,70	5,53	23,77	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
11	50,32	3,90	45,78	77,13	2,95	19,92	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
2	48,05	8,78	43,17	76,93	4,15	18,92	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
3	49,90	8,54	41,56	74,32	3,72	21,96	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
12	50,38	8,76	40,86	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
13	49,25	10,49	40,26	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$
14	47,25	15,38	37,37	71,04	17,42	11,54	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
15	42,16	19,77	38,07	56,10	39,97	3,93	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
16	40,06	23,17	36,77	56,84	40,27	2,89	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$

$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Определена ветвь стабильного равновесия $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и ветвь метастабильного равновесия $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$.

Изучение растворимости при 20° удается провести до содержания H_2O_2 в жидкой фазе до 38%, выше которой идет сильное разложение. Стабильная ветвь кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ носит почти прямолинейный характер, с изменением растворимости K_2CO_3 с 19.01 до 328.18% в точке № 17 с твердыми фазами — $K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. В метастабильной области на диаграмме определены ветви кристаллизации $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ (точки № 21, 4, 11, 2, 3, 13, 14) и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Переходной точке № 14 соответствует состав жидкой фазы K_2CO_3 47,25%, H_2O_2 15,38% и H_2O 37,37% в равновесии с двумя твердыми фазами: $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$.

3. Изотерма — 10° С. Данные исследований растворимости в системе при —10° сведены в табл. 3 и графически представлены на диаграмме фиг. 3. Стабильными фазами, подобно ранее рассмотренным изотермам 0 и 20°, при — 10° являются $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ как самостоятельная фаза проявляется только в водном растворе. При введении в жидкую фазу перекиси водорода возникает в качестве метастабильной фазы $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$, состав которой неуклонно изменяется вследствие идущей реакции преобразования $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ в $K_2O_3 \cdot 3H_2O_2$. В связи

Фиг. 2


H2O
−10°
0
7
9
3
6
8
15
13
5
10
11
14
12
K2CO3·6H2O
K2CO3·4H2O
K2CO3·3/2H2O
K2CO3
K2CO3·3H2O2
H2O2

Фиг. 3

с этим лучи остатков для ветви изотермы (точки № 15, 5, 13, 14) смещены и равовесная твердая фаза соответствует механической смеси $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Кривая (точки № 7, 9, 3, 6, 8, 10) является стабильной ветвью изотермы, соответствующей твердой фазе $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$. Фигуративная точка № 10 с K_2CO_3 30,63%, H_2O_2 25,46% отвечает состоянию насыщения с двумя твердыми фазами — $K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3 \cdot H_2O_2$. Условия выделения фазы $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ прослежены до состава жидкой фазы K_2CO_3 22,11% и H_2O_2 42,72% (точка № 12). Экстраполируя ветвь $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ в область предельно малых концентраций H_2O_2 в жидкой фазе, можно определить растворимость $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ в воде при —10° в 15,0% K_2CO_3. Область концентраций от точки № 14 до точки № 10 (метастабильная ветвь $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$) трудно воспроизводима и показана на диаграмме фиг. 3 пунктирной линией.

Таблица 3

Данные растворимости в системе $K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ при —10°С

№ точки	Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Твердые фазы
	K_2CO_3	H_2O_2	H_2O	K_2CO_3	H_2O_2	H_2O	
				Стабильное			
0	(15,0)	—	(85,0)	—	—	—	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
7	16,27	3,20	80,53	58,92	Следы	41,08	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
9	19,60	9,96	70,44	66,60	»	33,40	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
3	25,99	14,50	59,51	67,06	0,33	32,61	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
6	24,65	17,59	57,76	66,36	1,22	32,42	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
8	26,17	19,27	54,56	65,28	1,86	32,91	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O$
10	30,63	25,46	43,91	53,69	18,63	27,68	$K_2CO_3 \cdot 4H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
11	27,52	30,88	41,60	42,34	38,05	19,61	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
12	22,11	43,72	34,17	34,10	41,59	15,31	$K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
				Метастабильное			
15	51,12	—	48,88	82,08	—	17,92	$K_2CO_3 \cdot 6H_2O$
5	49,33	6,70	43,97	66,55	16,98	16,47	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
13	48,63	6,77	44,60	73,55	13,04	13,41	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
14	48,38	9,99	41,63	68,82	18,24	12,97	$K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O + K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$

ВЫВОДЫ

1. Исследованием методом растворимости при трех температурах: 0, 20 и —10° системы $K_2CO_3 — H_2O_2 — H_2O$ установлено наличие стабильных твердых фаз $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Фаза $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ является новым, ранее не известным, гидратом углекислого калия.

2. Данные равновесий позволили определить области растворов стабильных концентраций K_2CO_3 и H_2O_2, в пределах которых можно выделить $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ без явлений расслаивания жидких фаз.

3. Гидрат углекислого калия $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ в системе является метастабильной фазой, при действии перекиси водорода переходит в устойчивую форму $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$.

4. Для найденного гидрата $K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ характерно резкое увеличение растворимости по мере увеличения содержания перекиси водорода в жидкой фазе: от 15,00 до 38,24% при 0°.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и В. Н. Чамова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 255 и 1952, 632.
2. S. Tanatar, Ber. 32, 1544 (1899).
3. П. Н. Казанецкий, Ж. Русск. физ.-хим. о-ва 34, 202, 388 (1902) и 46, 1110 (1914).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

О. КАДЛЕЦ и М. М. ДУБИНИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО СВИНЦА

При изучении кинетики термического разложения твердых веществ в основном применяются два метода. Первый (гравиметрический) основан на прямом взвешивании разлагающегося вещества. В случае второго (манометрического) метода о кинетике судят по нарастанию со временем давления в сосуде с разлагающимся веществом. Оба эти метода обладают недостатками. При гравиметрических измерениях можно проводить термическое разложение в высоком вакууме, но подвод тепла к образцу, помещенному на чашке весов, весьма затруднен [1] и зависит от давления в системе, которое возрастает с увеличением степени разложения. При применении манометрического метода можно устранить недостатки плохого подвода тепла к образцу, но разложение не протекает в высоком вакууме, так как его скорость измеряется по нарастанию давления.

Мы решили исследовать кинетику термического разложения твердых веществ путем взвешивания газообразных продуктов реакции, которые адсорбировались в течение реакции охлажденным активным углем. Таким путем можно проводить измерения при низких давлениях (порядка 10^{-3} *мм* рт. ст.), сохраняя одновременно хороший подвод тепла к образцу.

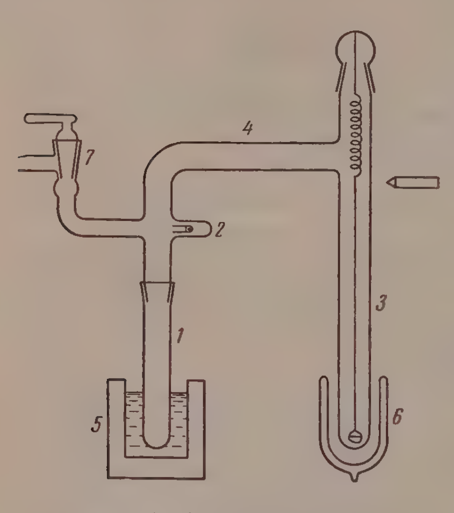
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение кинетики термического разложения углекислого свинца проводилось при помощи установки, схема которой изображена на фиг. 1. Разложение препарата проводилось в реакционной трубке *1*. Препарат отвешивался в стеклянной лодочке, которая помещалась в трубку *2*. В лодочке был запаян кусок железа так, что при помощи магнита было возможно ее содержание высыпать в реакционную трубку *1*. В адсорбционную часть *3* установки была помещена кварцевая спираль, к нижнему крючку которой при помощи кварцевой нити подвешивалась чашечка с 600 *мг* мелкопористого активного угля.

Опыт проводился следующим образом. После помещения лодочки с навеской препарата в прибор нижний конец адсорбционной трубки *3* нагревался до температуры 400°, и установка откачивалась до высокого вакуума. Затем прибор отсоединялся краном *7* от вакуумной системы, и нижний конец реакционной трубки *1* помещался в электрическую печь, нагретую до температуры, при которой изучалось разложение препарата. Нижняя часть адсорбционной трубки помещалась в криостат *6*. Для криостатирования служил плавящийся этиловый эфир. С момента высыпания препарата в реакционную трубку *1* начиналось его термическое разложение. Образующиеся газообразные продукты реакции, в данном случае углекислый газ, немедленно адсорбировались охлажденным активным углем. При помощи катетометра определялся по привесу активного угля вес газообразных продуктов реакции, и таким путем можно было судить

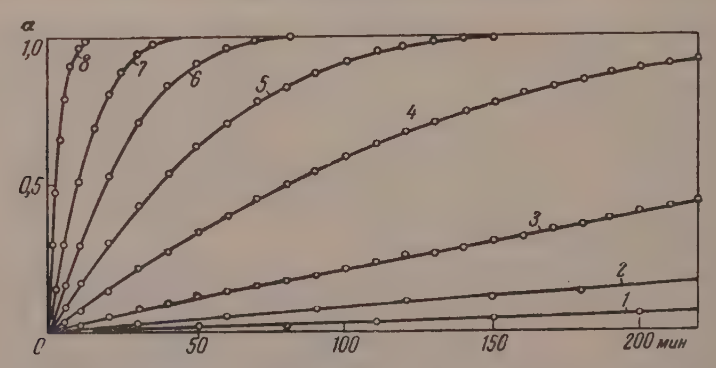
о степени разложения препарата в зависимости от времени. При изучении кинетики разложения таких веществ, у которых газообразными продуктами реакции являются азот, кислород или окись углерода, необходимо охлаждать активный уголь жидким азотом.

Перед систематическими измерениями было доказано, что скорость адсорбции газообразных продуктов реакции много больше скорости термического разложения препарата. Для этой цели в месте *4* соединительной трубки установки был впаян кран, так что было возможно отделять адсорбционную часть установки от части, в которой проводилось разложение. Если бы скорость адсорбции газообразных продуктов реакции при условиях опыта не была достаточно быстрой, мы должны были бы при проведении опыта термического разложения препарата наблюдать после закрытия крана *4* в течение некоторого времени возрастание веса активного угля. Но дополнительная адсорбция не была обнаружена даже при самых больших скоростях разложения препарата. О том, что скорость адсорбции газообразных продуктов реакции является достаточно быстрой, свидетельствуют также результаты измерений и именно независимость кривых разложения от величины навески препарата и особенно совпадение кинетических констант для трех независимых измерений с препаратами, обладающими различной величиной поверхности зерен.



Фиг. 1. Схема установки

При помощи описанной установки была детально исследована кинетика термического разложения церусита, представляющего собой чистый углекислый свинец. Кристаллы церусита были измельчены в агатовой ступке



Фиг. 2. Зависимость степени разложения углекислого свинца от времени при температурах от 236 до 335° для самой мелкой фракции *III*: *1* — 236°; *2*—245°; *3*—260°; *4*—280°; *5*—290°; *6*—300°; *7*—310°; *8*—335°

и при помощи сит разделены на три узкие фракции с различными размерами зерен. На фиг. 2 в качестве примера изображены измеренные кривые термического разложения для одной из фракций зерен препарата углекислого свинца для интервала температур в 100°. Следует отметить резкую температурную зависимость скорости разложения углекислого свинца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Результаты измерения кинетики термического разложения трех фракций зерен хорошо удовлетворяли уравнению, полученному, исходя из предположения, что скорость разложения твердого вещества прямо пропорциональна поверхности этого вещества [2]. Это предположение можно выразить уравнением

$$-\frac{dm}{dt}=kS, \qquad (1)$$

где S — внешняя поверхность зерен препарата; m — его масса; k — кинетическая постоянная, зависящая для данного вещества только от температуры.

Если n — число зерен в навеске препарата, то при предположении о шарообразной форме зерен суммарная поверхность всех зерен равна

$$S=n4\pi r^2, \qquad (2)$$

где r — радиус зерен рассматриваемой фракции, который определяется из условия:

$$n\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{m}{\rho}, \qquad (3)$$

где ρ — плотность вещества. Уравнение (1) возможно поэтому выразить в виде

$$-\frac{dm}{dt}=kn^{1/3}4\pi\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3}\frac{1}{\rho^{2/3}}m^{2/3}. \qquad (4)$$

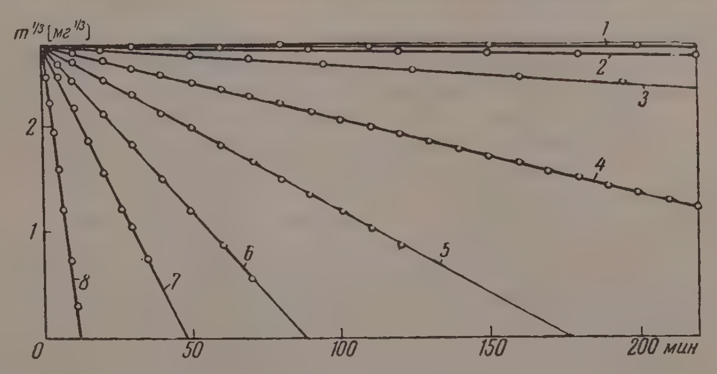
Интегрированием этого уравнения получим

$$m^{1/3}=m_0^{1/3}-Kt, \qquad (5)$$

где m_0 — масса препарата для начала опыта, а постоянная K равна:

$$K=1{,}61\frac{n^{1/3}}{\rho^{2/3}}k. \qquad (6)$$

Если справедливо предположение о прямой пропорциональности скорости термического разложения поверхности неразложенного вещества, то, согласно формуле (5), должна наблюдаться линейная зависимость



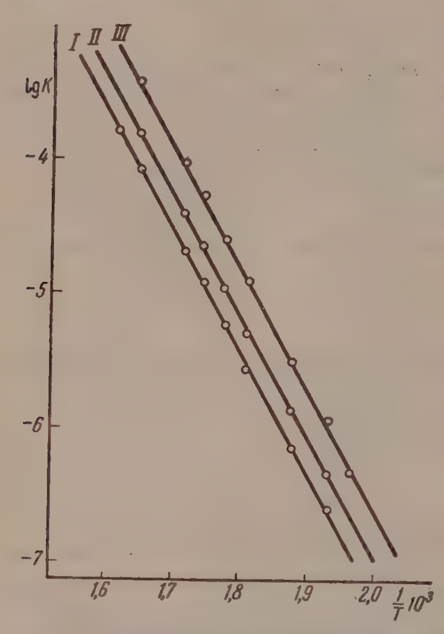
Фиг. 3. Зависимость корней третьей степени из массы неразложенного вещества от времени для температур от 236 до 335° (фракция *III*): *1*—236°; *2*—245°; *3*—260°; *4*—280°; *5*—290°; *6*—300°; *7*—310°; *8*—335°

между кубическим корнем из массы еще неразложенного вещества и временем t. Тангенс угла наклона этих прямых равен постоянной K. Во всех случаях эта линейная зависимость хорошо выполнялась для всей области разложения. В качестве примера на графике (фиг. 3) отложены корни третьей степени от веса еще не разложенного к моменту времени t ве-

щества в зависимости от времени t для интервала температур от 236 до 335° для самой мелкой фракции зерен *III*. Аналогичные прямые были получены для остальных двух фракций.

На фиг. 4 изображена зависимость логарифмов вычисленных констант K от обратных величин абсолютных температур, выражающаяся прямыми с одинаковым наклоном. По угловым коэффициентам прямых вычислена энергия активации E термического распада углекислого свинца, составляющая 41 500 *кал/мол*. Из измеренных постоянных K, количества зерен в навеске n и из плотности образца ρ, равной 6,45 *г/см*^{3}, при помощи уравнения (6) были вычислены кинетические константы k:

$$k = \frac{2{,}15}{n^{1/3}} K. \qquad (7)$$



Фиг. 4. Зависимость логарифмов кинетических констант K от обратных абсолютных температур для фракций *I*, *II* и *III*

Результаты вычислений для разных температур приведены в таблице. Совпадение постоянной k, вычисленной из трех независимых измерений с различными фракциями зерен, хорошее. Вычисленная по средним значениям кинетических констант k для каждой температуры энергия активации термического разложения углекислого свинца также равна 41 500 *кал/мол*. Кинетическую константу k можно поэтому выразить:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (8)$$

Из измеренных величин постоянных k и энергии активации E были вычислены величины предэкспоненциального множителя A. Средняя величина предэкспоненциального множителя A, рассчитанная для девяти разных температур в интервале от 236 до345°, равна $5{,}0 \cdot 10^{10}$ *г/см*$^{-2}$ $\cdot$ *сек*$^{-1}$. Таким образом, кинетика термического разложения углекислого свинца определяется только двумя постоянными — энергией активации E и предэкспоненциальным множителем A.

Полученные результаты по исследованию кинетики термического разложения углекислого свинца интересны и с той точки зрения, что разложение протекало с максимальной скоростью уже с самого начала процесса, в отличие от опытов Цептнершвера и Авербуха [3], которые наблюдали семиминутный индукционный период. Измеренная в нашей работе энергия активации термического разложения углекислого свинца $E = 41\,500$ *кал/мол* сильно отличается от величины, найденной Бружсом и составляющей 69 600 *кал/мол* [4]. Цептнершвер и Авербух, а также Бружс выражали скорость разложения углекислого свинца при помощи уравнения мономолекулярной реакции. Ввиду хорошего совпадения кинетических констант k, вычисленных из измерений для фракций препарата различного зернения, полученные в настоящей работе результаты более надежны, чем результаты приведенных авторов. Эти результаты также более надежны потому, что в отличие от упомянутых работ, в которых разложение никогда не доходило до конца, в настоящей работе, благодаря тому, что опыты велись в достаточно высоком вакууме, всегда, даже при

олее низких температурах, разложение протекало практически полностью. з полученных результатов, очевидно, вытекает, что при разложении глекислого свинца реакция протекает на всей поверхности препарата, без втокаталитического действия твердого продукта реакции, со скоростью, рямо пропорциональной поверхности неразложенного препарата.

Таблица

Кинетические константы реакции термического разложения углекислого свинца

Температура в °C	Фракция	n	K $г^{1/3}/сек$	k [$г/см^2$. сек]	
236	III	2930	$4{,}63 \cdot 10^{-7}$	$6{,}95 \cdot 10^{-8}$	
245	I	36	$2{,}54 \cdot 10^{-7}$	$1{,}66 \cdot 10^{-7}$	
	II	202	$4{,}64 \cdot 10^{-7}$	$1{,}69 \cdot 10^{-7}$	$1{,}68 \cdot 10^{-7}$
	III	2930	$1{,}13 \cdot 10^{-6}$	$1{,}70 \cdot 10^{-7}$	
260	I	36	$6{,}94 \cdot 10^{-7}$	$4{,}52 \cdot 10^{-7}$	
	II	202	$1{,}39 \cdot 10^{-6}$	$5{,}08 \cdot 10^{-7}$	$4{,}78 \cdot 10^{-7}$
	III	2930	$3{,}15 \cdot 10^{-6}$	$4{,}73 \cdot 10^{-7}$	
280	I	36	$2{,}78 \cdot 10^{-6}$	$1{,}81 \cdot 10^{-6}$	
	II	202	$5{,}09 \cdot 10^{-6}$	$1{,}86 \cdot 10^{-6}$	$1{,}83 \cdot 10^{-6}$
	III	2930	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	$1{,}81 \cdot 10^{-6}$	
290	I	36	$5{,}78 \cdot 10^{-6}$	$3{,}77 \cdot 10^{-6}$	
	II	202	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$	$3{,}89 \cdot 10^{-6}$	$3{,}83 \cdot 10^{-6}$
	III	2930	$2{,}54 \cdot 10^{-5}$	$3{,}82 \cdot 10^{-6}$	
300	I	36	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	$7{,}83 \cdot 10^{-6}$	
	II	202	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$	$8{,}13 \cdot 10^{-6}$	$7{,}98 \cdot 10^{-6}$
	III	2930	$5{,}32 \cdot 10^{-5}$	$7{,}99 \cdot 10^{-6}$	
310	I	36	$2{,}13 \cdot 10^{-5}$	$1{,}39 \cdot 10^{-5}$	
	II	202	$3{,}89 \cdot 10^{-5}$	$1{,}42 \cdot 10^{-5}$	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$
	III	2930	$9{,}48 \cdot 10^{-5}$	$1{,}42 \cdot 10^{-5}$	
335	I	36	$8{,}33 \cdot 10^{-5}$	$5{,}42 \cdot 10^{-5}$	
	II	202	$1{,}57 \cdot 10^{-4}$	$5{,}76 \cdot 10^{-5}$	$5{,}58 \cdot 10^{-5}$
	III	2930	$3{,}70 \cdot 10^{-4}$	$5{,}56 \cdot 10^{-5}$	
345	I	36	$1{,}62 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	

Примененный в работе новый метод изучения кинетики термического разложения твердых веществ является более надежным. Применяя подходящий активный уголь и целесообразный режим его охлаждения, можно измерять разложение при самых низких давлениях. Одновременно можно поддерживать постоянную температуру препарата непосредственно с момента начала разложения. Установку можно применять в таких случаях, когда остальные методы непригодны. Если подвергаются разложению одновременно два вещества, дающие в результате реакции различные газообразные продукты, то можно измерять скорость протекания только одной реакции. Подходящим охлаждением можно добиться того, что активный уголь будет адсорбировать только один газ, в то время как второй будет конденсироваться на охлажденных до более низкой температуры стенках ловушки, помещенной перед адсорбционной трубкой *. Таким образом, можно, например, измерять скорость термического разложения окиси серебра, непосредственно образующейся при разложении карбоната. Если ловушка охлаждается жидким азотом, то углекислый газ — продукт разложения карбоната — будет полностью конденсироваться на охлажденных стенках ловушки, в то время как кислород, образующийся при разложении окиси серебра, будет практически полностью адсорбироваться активным углем. Этим способом можно будет воспользоваться в таких случаях, когда два разложения взаимно перекрываются. Часто перекрывается конец дегидратации веществ с началом их дальнейшего разложения. Путем

* В отдельных случаях роль ловушки может играть охлажденная внутренняя поверхность самой адсорбционной трубки.

конденсации паров воды на охлажденных стенках ловушки будет возможно изучать скорость распада вещества уже во время его дегидратации.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность ассистенту З. Гауптману за содействие в выполнении работы и обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод исследования кинетики термического разложения твердых веществ, позволяющий осуществлять процесс в вакууме при хорошем подводе тепла к образцу.

2. Разложение углекислого свинца протекает со скоростью, пропорциональной поверхности неразложенного вещества без автокаталитического действия твердого продукта реакции.

3. Вычислена энергия активации термического разложения углекислого свинца и предэкспоненциальный множитель. Величина энергии активации составляет 41 500 *кал/мол*, а величина предэкспоненциального множителя $(0{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{10}$ *г/см*$^{-2} \cdot$ *сек*$^{-1}$.

Физико-математический факультет
Карлова университета в Праге

Поступило
17.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Ж. физ. химии 29, 39 (1955).
2. S. Roginsky, O. Todes, Acta Physicochimica URSS 13, 803 (1940).
3. M. Centnerszwer, A. Awerbuch, Z. phys. Chem. 123, 127 (1926).
4. B. Bružs, J. Phys. Chem. 30, 680 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 9

*Е. А. ЛЕОНТЬЕВ, В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ,
И. Е. НЕЙМАРК и М. А. ПИОНТКОВСКАЯ*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕЛЕЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА НЕЗАВИСИМЫМИ МЕТОДАМИ

Гели двуокиси титана обладают значительными адсорбционными [1] и каталитическими [2] свойствами. К числу катализируемых этими гелями реакций относятся дегидрогенизация циклопарафинов, конденсация ацетилена с водой, метаном, ароматическими углеводородами, дегидратация и дегидрирование спиртов и т. д. Помимо химического состава существенное влияние на работу катализатора оказывает характер его пористости. Эффективная работа катализатора зависит от правильного сочетания внешних условий с внутренней структурой зерен. Для реакций, протекающих с большой скоростью, внутренняя поверхность тонкопористых катализаторов может оказаться трудно доступной. Характер пористости катализатора может оказывать влияние не только на скорость, но и на направление процесса [3]. В связи с этим проблема рационального применения пористых адсорбентов и катализаторов ставит перед исследователями ряд задач, среди которых важными являются разработка научно обоснованных методов воспроизводимого получения адсорбентов и катализаторов с заданной пористой структурой и разностороннее исследование структуры скелета этих тел.

В немногочисленных работах, касающихся исследования структуры титаногелей, дана лишь зависимость каталитических и адсорбционных свойств титаногелей от условий их получения [4]. Пористая структура титаногелей в этих работах не изучалась. Представляло интерес провести комплексное исследование титаногелей разной пористой структуры при помощи различных методов для получения более разносторонних представлений о структуре гелей и уточнения границ применения отдельных методов. Для исследования нами были применены независимые методы, и работа проводилась совместно Институтом физической химии АН УССР (получение титаногелей разной структуры и адсорбционно-структурные исследования) и Институтом физической химии АН СССР (электронно-микроскопические, рентгено- и электронографические исследования).

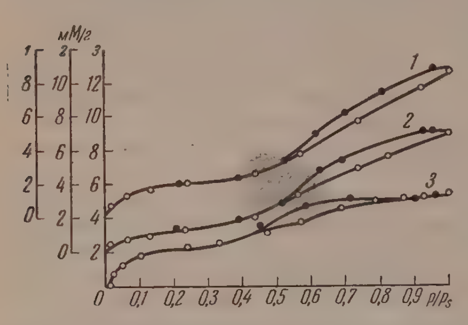
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов титаногелей. При получении титаногелей разной пористой структуры мы руководствовались теоретическими представлениями о механизме формирования структуры гидрофильных сорбентов, развиваемыми Неймарком и его сотрудниками [5]. Согласно этим представлениям, в формировании структуры гидрофильных адсорбентов играют важную роль, с одной стороны, капиллярные силы, зависящие от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и степени смачиваемости ею стенок капилляра, а с другой стороны,— степень агрегирования частиц в цепи и грозди в процессе созревания геля.

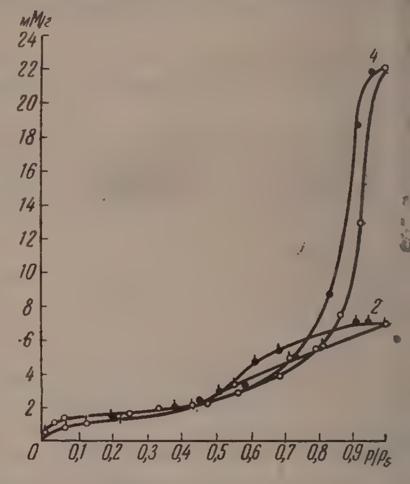
Приготовление образцов производилось следующим образом. К 4 *л* 1 N раствора NH_4OH при энергичном перемешивании по каплям прибавлялось 25 *мл* раствора $TiCl_4$. Осадок гидроокиси титана находился в сопри-

косновении с маточным раствором в течение различного времени (табл. 1), после чего промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl′. Образцы № 1—3 высушивались вначале при 20°, затем при 110°. Для получения образца № 4 в осадке гидрогеля производилась замена интермиллярной жидкости (воды) на н.бутиловый спирт. После многократной обработки титаногеля н. бутиловым спиртом образец был высушен на водяной бане.

Адсорбционно-структурные измерения. Для каждого из образцов титаногелей были получены адсорбционно-десорбционные изотермы паров метилового спирта при 20°. Кроме того, определялись общий объем пор по разности обратных величин кажущейся и истинной плотностей и статическая активность — по бензолу в атмосфере насыщенного пара. Величины удельных поверхностей рассчитывались по изотермам сорбции по методу БЭТ при значении площади, занятой молекулой метанола в плотном мономолекулярном слое, равно 25 Å². На фиг. 1, 2, приведены изотермы сорбции паров метилового спирта для различных образцов и в табл. 1 дана структурно-сорбционная характеристика изученных титаногелей.



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на образцах № 1—3 тонкопористых титаногелей (черные точки — десорбция)

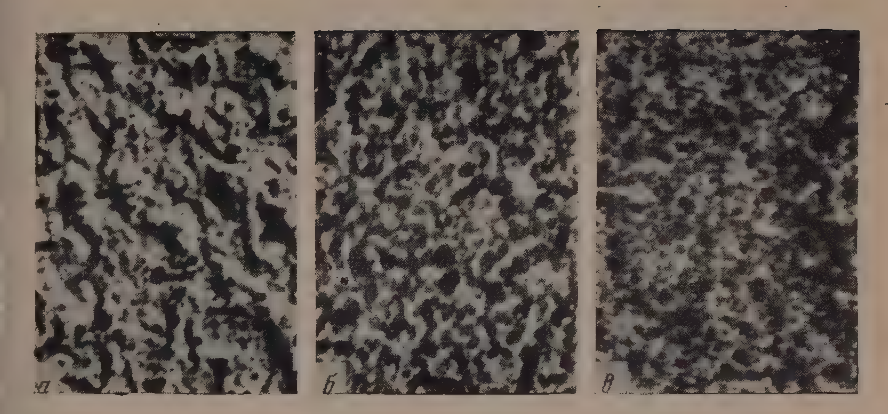


Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на титаногелях: крупнопористом № 4 и тонкопористом № 2 образцах (черные точки — десорбция)

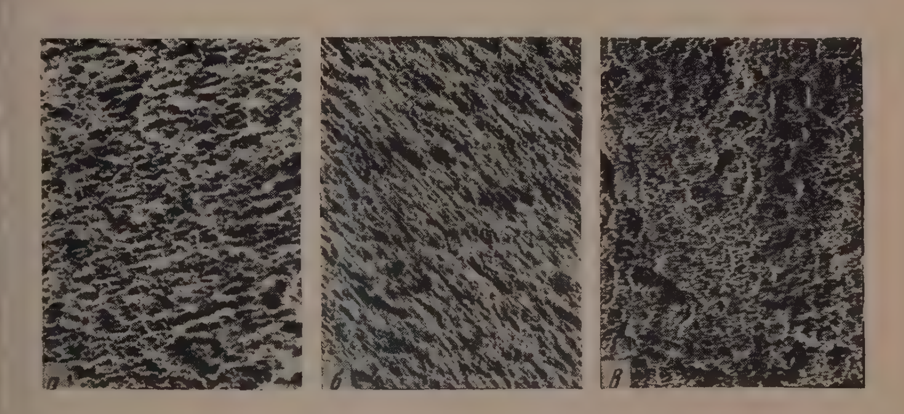
Из фигур и данных таблицы следует, что полученные титаногели обладают различной пористой структурой в зависимости от условий получения. Образцы № 1—3 относятся к разряду тонкопористых. С увеличением времени созревания кажущийся удельный вес этих титаногелей возрастает и предельный сорбционный объем уменьшается. Следовательно, при выдерживании гидрогелей в маточном растворе происходит уплотнение их скелета. Образец № 4, напротив, является крупнопористым сорбентом, суммарный объем его пор достигает 0,84 *см*³/*г*. Это обусловлено заменой интермицеллярной среды — воды — на жидкость с меньшим поверхностным натяжением. На фиг. 2, где сопоставлены изотермы для образцов № 2 и 4, ясно видно различие в пористой структуре крупнопористого и тонкопористого гелей.

Электронно-микроскопическое исследование. Для целей электронно-микроскопического исследования был применен метод реплик, позволяющий наблюдать ненарушенную структуру сорбентов. Реплики получались со свежей поверхности скола прессованных гранул гелей, причем вначале для контроля и сравнения применялись коллодиевые и углеродные реплики.

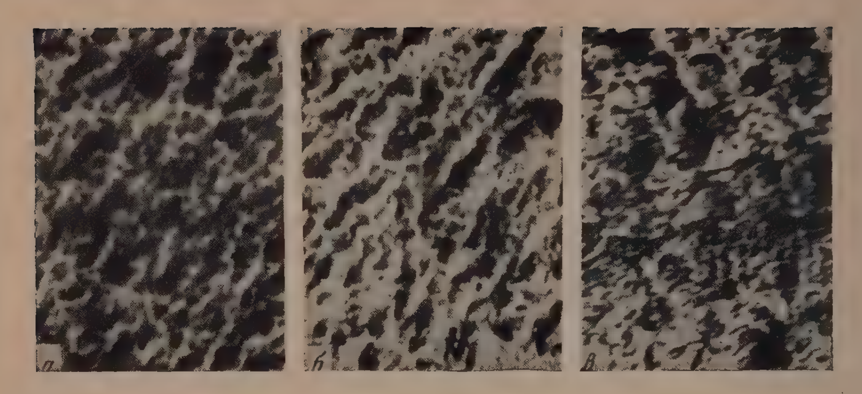
Коллодиевые реплики получались путем нанесения на поверхность образца капли 0,01%-ного раствора коллодия в амилацетате; избыток рас-



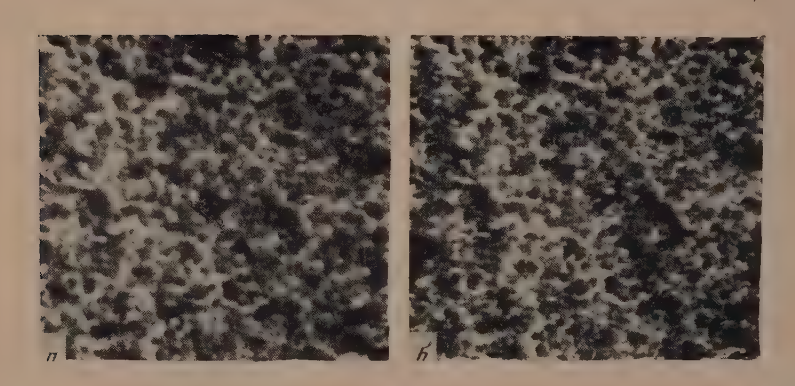
Фиг. 3. Реплики с крупнопористого (образца № 4) геля двуокиси титана: *а* — коллодиевая; *б* — углеродная, полученная путем оттенения платиной углеродного отпечатка; *в* — углеродная, полученная путем нанесения на гель вначале оттеняющего слоя платины, а затем углеродной пленки (×60 000)



Фиг. 4. Углеродные реплики, оттененные платиной, с тонкопористых гелей двуокиси титана: *а* — образец № 1; *б* — образец № 2; *в* — образец № 3 (×60 000)



Фиг. 5. То же, что на фиг. 4, при большем оптическом увеличении: *а* — образец № 1; *б* — образец № 2; *в* — образец № 3 (×180 000)



Фиг. 6. Стереопара реплики с крупнопористого геля двуокиси титана. Реплика получена путем нанесения на гель вначале оттеняющего слоя платины, а затем углеродной пленки (×60 000)

твора отсасывался фильтровальной бумагой. Для испарения растворителя и окончания формирования пленки образец хранился около суток, а затем растворялся в концентрированном растворе фтористоводородной кислоты. Отделившаяся коллодиевая реплика тщательно промывалась, высушивалась и оттенялась платиной.

Для образования углеродных реплик на поверхность гелей наносился тонкий слой углерода путем термического испарения последнего из места контакта двух спектрально чистых графитовых стержней, накаливаемых током. Сила тока составляла до 20 А, напряжение — 2 V, время испарения 10—15 сек. Отделение и обработка углеродных реплик проводились так же, как и коллодиевых. В отдельных случаях на образец вначале наносился оттеняющий слой платины, а затем углеродная пленка. В литературе имеются указания, что такой путь иногда приводит к лучшему разрешению на фотографиях по сравнению с обычно применяемым способом — оттенением готовых пленок.

Для получения тонких пленок, обеспечивающих изображения хорошего качества, применялось предварительное укрепление реплик и ряд других методических приемов, описанных в работе [6]. Фотографирование производилось на электронном микроскопе УЭМ-100 при увеличении в 14 000; фокусирование достигалось при помощи бинокулярной лупы, дающей 20-кратное увеличение.

Рассмотрим полученные результаты. Из фиг. 3, где приведены снимки различных реплик с одного и того же образца крупнопористого геля, следует, что этот образец обладает глобулярной структурой. На снимках отчетливо видны частицы формы, близкой к шарообразной, образующие скелет геля. Хотя на всех снимках проявляется структура одного и того же характера, однако сравнение снимков показывает преимущество углеродных реплик: на последних разрешение выше, что позволяет различать более мелкие частицы. Это объясняется тем, что формирование углеродных реплик происходит в более благоприятных условиях путем конденсации на изучаемой поверхности атомарного (или близкого к нему) пучка углерода, тогда как в случае коллодиевых реплик при высыхании пленкообразующего раствора более вероятно сглаживание исходного рельефа на получаемых отпечатках. Поэтому скопления частиц, каждая из которых различима в отдельности на углеродных репликах, на коллодиевых репликах нередко выглядят в виде сплошных образований. Наиболее мелкие частицы различимы на фиг. 3, *в*.

Исследование тонкопористых гелей проводилось только при помощи углеродных реплик, так как здесь коллодиевые оказались явно недостаточными. Как видно из фиг. 4, эти гели обладают весьма высокодисперсной и сходной для всех трех образцов структурой. Кажущаяся ориентированность структуры на фиг. 4, *б*, вероятно, объясняется эффектом оттенения.

На основании снимков можно также вывести качественное заключение о том, что тонкопористые гели обладают сравнительно компактной структурой, доля свободного объема в них меньше, чем в крупнопористом геле (фиг. 3). Это согласуется с данными о кажущемся удельном весе изученных образцов (табл. 1).

Внимательное рассмотрение негативов в проекторе при больших увеличениях убеждает, что тонкопористые гели образца № 2 и 3 также состоят из частиц очень небольшого размера, которые сцеплены между собой в нити. Представление об этой структуре можно получить на основании фиг. 5, где приведены снимки тонкопористых гелей при очень большом и превышающем полезное оптическом увеличении, для того чтобы избежать существенных искажений при репродукции снимков в печати. В случае образца № 1 (фиг. 5, *а*), который не выдерживался для созревания, в отличие от других гелей, достаточно четко образованных частиц обнаружить не удалось.

Таблица 1

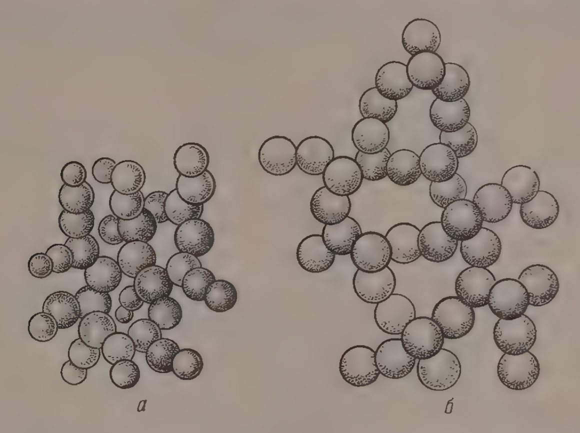
Структурная характеристика титаногелей

№ образца	Продолжительность созревания в часах	Кажущийся уд. вес в $г/см^3$	V_Σ в $см^3/г$	Статич. активность по бензолу в %	Предельный сорбц. объем в $см^3/г$		Уд. поверхн. по БЭТ в $м^2/г$	Эффект. радиус пор из кривой расред. в Å	Электронно-микроскопические данные (приближенные)	
					C_6H_6, эксикаторный метод	CH_3OH, по изотерме			средн. диаметр частиц в Å	геометр. уд. поверхность в $м^2/г$
1	0	1,53	0,34	30,0	0,34	0,35	291	12,5	—	—
2	3	1,68	0,28	24,5	0,28	0,28	204	22,5	60	260
3	120	1,82	0,24	20,0	0,23	0,21	285	12,5	60	260
4	Замена интермицел. жидкости	0,90	0,80	74,7	0,85	0,88	214	47,5	80	190

На негативах снимков гелей образцов № 2, 3 и 4, где можно было различать частицы, были определены средние размеры частиц путем измерений в проекторе. Обычно изображения частиц представляются в виде удлиненных овалообразных пятен. Это может быть обусловлено как слипанием отдельных частиц в цепочки, так и эффектом оттенения при получении реплик [7]. Поэтому при измерениях оценивался меньший, поперечный размер изображений частиц. Для тонкопористых гелей округленные средние размеры частиц были получены равными 60 Å, для крупнопористого геля — 80 Å (см. табл. 1).

Необходимо подчеркнуть, что приведенные данные о размерах частиц следует рассматривать как ориентировочные. Разрешающая способность электронного микроскопа была равна 30Å, и вопрос о том, с какой точностью можно измерять объекты, размеры которых всего в 2—3 раза превышают величину разрешающей способности прибора, в основном остается открытым. Теоретически этот вопрос не выяснен и требует специального изучения. В этом отношении здесь лишь отметим, что есть основания полагать, что при определении средних размеров частиц ошибка должна быть меньше величины разрешающей способности микроскопа. Дополнительные трудности возникают в связи с тем, что в нашем случае рассматриваются не сами частицы, а реплики с них. Это может внести новые ошибки, так как точность метода реплик при изучении столь малых объектов оценена недостаточно. Однако имеется работа, где точность метода реплик количественно проверялась на непористых частицах SiO_2 диаметром ~100 Å. Сопоставление кривых распределения частиц по размерам, полученных измерением на снимках частиц и углеродных реплик с них, позволило оценить ошибку метода реплик для этой области размеров в 10% [7]. Поэтому нам представляется, что ошибка в определении размеров частиц в гелях двуокиси титана вряд ли превышает 20—30% и очень маловероятно, чтобы она достигала 50%.

Дополнительные данные о структуре крупнопористого геля удалось получить при помощи стереоскопии. В качестве примера на фиг. 6 приведена одна из изученных стереофотографий. Здесь можно более отчетливо рассмотреть отдельные частицы, а также, что наиболее интересно, получить представление об их пространственном расположении и взаимосвязи. На стереоснимках видно, что гель обладает весьма рыхлой структурой, значительную долю объема составляют пустоты. Характерным является наличие цепочек, состоящих из соприкасающихся частиц, причем нередко эти цепочки образуют замкнутые кольца со свободным внутренним пространством (фиг. 6, справа вверху). В других местах частицы образуют скопления, напоминающие виноградные гроздья, однако рыхло упакованные. В среднем кооординационное число для рассматриваемой системы, вероятно, близко к трем-четырем. Следует иметь в виду, что здесь мы имеем возможность наблюдать не всю структуру верхних слоев геля, а лишь отдельные, более или менее полные, ее фрагменты. Это связано прежде всего с условиями получения углеродной реплики — видеть можно лишь те участки структуры, которые были доступны для распространяющегося прямолинейно углеродного пучка, а также оттенены платиной. Тем не менее в отдельных местах удается получить хороший стереоэффект и рассмотреть некоторые детали строения геля на глубину, отвечающую примерно десяти и более размерам частиц. Этот факт сам по себе свидетельствует о рыхлой упаковке частиц в геле; в силикагелях, например, где осуществляется плотная упаковка, на стереофотографиях обычно удается наблюдать лишь самый поверхностный слой частиц.



Фиг. 7. *а*, *б* — схематическое изображение строения отдельных участков крупнопористого геля двуокиси титана по стереоскопическим данным

На основании изучения ряда стереоснимков мы попытались схематически изобразить структуру тех, как нам кажется, характерных участков геля, о которых говорилось выше (фиг. 7). Эти схемы очень близки к тем, которые даны в статье Манегольда [8] для предполагаемых структур гелей, образованных контактирующими шаровидными частицами с координационным числом 3 и 4.

На снимках реплик с тонкопористых гелей нам не удалось получить достаточного стереоэффекта. Это связано, вероятно, с малыми размерами частиц и более плотной их упаковкой, вследствие чего поверхность скола является сравнительно гладкой, приближающейся к поверхности скола силикагелей. Кроме того, имеет значение величина угла, под которым на поверхность геля направляются атомарные пучки углерода и платины при получении реплик. Угол не должен быть слишком малым, так как сколь-

зящий по отношению к поверхности пучок не может проникнуть в более глубокие слои образца.

Результаты рентгено- и электронографического исследования. Были получены рентгенограммы от гелей образцов № 3 и № 4 в Cu — K_α-излучении. Для образца № 3 дифракционной картины получить не удалось. В случае образца № 4 были получены достаточно четкие дифракционные линии, однако несколько расширенные, что свидетельствует о мелкокристаллической структуре. В табл. 2 сопоставлены результаты измерения межплоскостных расстояний на рентгенограмме для образца № 4 ($d_{эксп}$) с табличными данными для анатаза ($d_{табл.}$).

Таблица 2

Результаты рентгенографического анализа образца № 4 титаногеля

$\sin \vartheta$	0,219	0,323	0,403	0,452	0,515	0,566
$d_{эксп}$ kX	3,53	2,38	1,90	1,70	1,49	1,36
$d_{табл}$ kX	3,52	2,37	1,88	1,70	1,48	1,36

Из данных табл. 2 следует, что образец № 4 обладает кристаллической структурой анатаза. Электронографическое изучение образцов № 1, 2 и 3 показало, что они имеют аморфное строение.

Полученные результаты не противоречат литературным данным. Так, в работе [9] при помощи рентгеноструктурного анализа было показано, что осадки двуокиси титана, полученные из растворов хлорида и сульфата титана при комнатной температуре, являются аморфными. При нагревании до 300° осадок превращался в анатаз.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью комплексных исследований, когда одни и те же объекты изучаются при помощи различных методов, должно быть сопоставление результатов этих методов для получения более разносторонних представлений о структуре тел и отчасти взаимной проверки.

Электронно-микроскопическое исследование позволило установить глобулярное строение гелей двуокиси титана и оценить размеры глобул. Естественно попытаться рассчитать отсюда величины геометрических удельных поверхностей и сопоставить полученные данные с адсорбционными. Для этого необходимо знать плотность вещества образцов. Так как крупнопористый гель имеет кристаллическую структуру анатаза, то величину плотности последнего, равную 3,84, можно принять для расчета. На основании фотографий, в особенности стереоскопических, форму частиц можно считать шарообразной. Отсюда величина геометрической удельной поверхности геля получается ≈ 190 *м²/г*. Тонкопористые гели аморфны, согласно электроно- и рентгенографическим данным, и величина их плотности неизвестна. Если и для них плотность вещества принять равной 3,84, что, можно думать, не должно привести к существенной ошибке, то этому соответствует геометрическая удельная поверхность ≈ 260 *м²/г* при шаровидной форме непористых частиц.

В табл. 1 сопоставлены величины удельных поверхностей, вычисленные на основании данных обоих методов. В случае образцов № 3 и 4 наблюдается хорошее совпадение вычисленных величин, тогда как для образца № 2 величина удельной поверхности, рассчитанная по электронно-микроскопическим снимкам, превышает рассчитанную по адсорбционным данным на 27% (соответственно 260 и 204 *м²/г*). Для образца № 1 удельная поверхность по электронно-микроскопическим данным не вычислялась, так как на снимках не были обнаружены частицы достаточно определенной формы.

Следует заметить, что при вычислении удельной поверхности тел глобулярного строения по электронно-микроскопическим данным, даже при

условии действительно сферической формы частиц, точного знания их размеров и плотности, ошибки могут возникать за счет двух факторов. Электронно-микроскопический метод не в состоянии, с одной стороны, определить возможную микропористость или шероховатость поверхности самих частиц, а с другой стороны, — достаточно точно оценить сливание частиц в местах их контакта. Оба эти фактора действуют в противоположных направлениях в смысле влияния на величину рассчитываемой удельной поверхности данного тела и в какой-то степени компенсируют друг друга. Положение проще, если частицы в основном сохраняют свою индивидуальность, как это имеет место для некоторых сортов саж. Поэтому сажи были включены в число стандартных объектов для комплексного исследования в работе [10], показавшей, что в подавляющем большинстве случаев адсорбционный и электронно-микроскопический методы и метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами дают хорошо согласующиеся результаты в отношении размеров амикроскопических частиц.

Стереофотографии крупнопористого геля показывают, что образующие его частицы шаровидны и в значительной степени сохраняют индивидуальность в рыхлой упаковке геля. Поэтому из факта близкого соответствия величин удельных поверхностей геля, вычисленных при помощи обоих методов, следует, что его частицы являются непористыми. Такое же заключение можно сделать в отношении образцов № 2 и 3, хотя и с меньшим основанием. То обстоятельство, что для образца № 2 его геометрическая удельная поверхность превышает адсорбционную, свидетельствует об отсутствии пористости частиц этого образца.

Таким образом, в первом приближении гели образцов № 2, 3 и 4 можно считать составленными из непористых частиц шаровидной формы и порами должны быть промежутки между частицами. Это позволяет дать качественное объяснение различного характера пористости гелей как сорбентов. Образец № 4 построен из сравнительно рыхло упакованных более крупных частиц, что обусловливает его характеристику как относительно крупнопористого в рассматриваемой серии образцов. Тонкопористые гели № 2 и 3 образованы более мелкими и более плотно упакованными частицами, что обусловливает меньшие эффективные размеры пор, вычисляемые по теории капиллярной конденсации, а также меньший предельный объем сорбционного пространства.

Представления о возможном глобулярном строении гелей, в частности силикагелей, существуют в течение длительного времени (см., например, [11]). Киселевым эти представления были применены при развитии теории сорбции паров в телах корпускулярной структуры, а также получены сорбционные данные, подтверждающие наличие таких структур [12]. В последнее время при помощи электронного микроскопа были получены непосредственные доказательства глобулярного строения силикагелей [7] и алюмосиликатных катализаторов [13]. Таким образом, факт установления глобулярного строения гелей двуокиси титана не является неожиданным; напротив, следует ожидать, что дальнейшее применение электронной микроскопии позволит убедиться в глобулярном строении ряда других гелей.

В заключение попробуем представить себе формирование структуры гелей двуокиси титана. При сливании растворов четыреххлористого титана и аммиака образуется гидрозоль двуокиси титана. Частицы этого гидрозоля, вероятно, аморфны и имеют шарообразную форму [14]. С течением времени частицы собираются в цепочки и агрегаты с образованием гидрогеля. В зависимости от условий созревания и обезвоживания геля это агрегирование будет происходить по-разному. При обезвоживании геля в условиях малых величин капиллярных сил упаковка частиц будет рыхлой и гель будет получаться крупнопористым. При сушке гидрогелей (интермицеллярная жидкость — вода) происходит резкое сокращение объема геля в связи с возникновением весьма развитой поверхности раздела жидкость —

газ, на которую действуют большие силы поверхностного натяжения, стремящиеся сократить размеры образующихся пор и максимально сблизить частицы геля. В результате этого будут образовываться мелкопористые образцы. Следовательно, скелет мелкопористого титаногеля должен состоять из плотно упакованных частиц двуокиси титана, а основной объем пор будет состоять из объема зажатых между ними полостей.

ВЫВОДЫ

1. Проведено адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование ряда образцов гелей двуокиси титана, полученных гидролизом хлорида титана. Сопоставление результатов обоих методов позволяет получить более полное представление о структуре гелей.

2. Гели построены из шаровидных частиц, которые в первом приближении можно считать непористыми. Величины удельных поверхностей гелей в основном обусловлены размерами частиц, а характер пористости — размерами и плотностью их упаковки. Поры следует рассматривать как промежутки между соприкасающимися частицами.

3. Замена в гидрогелях воды на жидкость с меньшим поверхностным натяжением позволяет получить сорбенты с более крупными и менее плотно упакованными частицами. Такие гели являются сравнительно крупнопористыми в адсорбционном отношении. Увеличение времени созревания гидрогеля двуокиси титана в маточном растворе уменьшает пористость образцов в результате осуществления более плотной упаковки частиц в сорбентах.

Институт физической химии
Академии наук СССР
и
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук Украинской ССР

Поступило
28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Беркман, Д. Морелл, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, Гостоптехиздат, М.— Л., 1949.
2. Н. И. Никитин и В. И. Юрьев, Ж. Русск. физ.-хим. о-ва 7, 1029 (1929).
3. Г. К. Боресков, Хим. пром., № 8, 221 (1947).
4. C. B. Hurd и др., J. Amer. Chem. Soc. 63, 723 (1941); H. Adkins и др., J. Amer. Chem. Soc. 47, 807 (1925); 46, 256 (1924); W. A. Rudisill, C. J. Engelder, J. Phys. Chem 30, 106 (1926); А. М. Рубинштейн С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1, 84 (1950); 2, 133 (1951).
5. И. Е. Неймарк, Успехи химии 25, 748 (1956).
6. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, Ж. физ. химии, 32, 1922 (1958).
7. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, статья в сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», вып. 2, Изд. АН СССР, 1958, 19.
8. E. Manegold, Kolloid-Z. 96, 186 (1941).
9. S. Wilska, Acta chem. scand. 8, 1796 (1954).
10. А. В. Киселев, В. М. Лукьянович и Е. А. Порай-Кошиц, статья в сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», вып. 2, Изд. АН СССР, 1958, 161.
11. E. J. Plank, L. C. Drake, J. Colloid. Sci. 2, 399 (1947).
12. А. В. Киселев, статья в сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», вып. 2, Изд. АН СССР, 1958, 47.
13. А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и Ю. С. Никитин, Ж. физ. химии 30, 2149 (1956).
14. З. Я. Берестнева и В. А. Каргин, Успехи химии 24, 249 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

Н. Н. КАВТАРАДЗЕ

О ПРИРОДЕ МАКСИМУМА НА ИЗОБАРАХ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ, ПЛАТИНЕ, ЖЕЛЕЗЕ, ХРОМЕ И ПРОЧИХ МЕТАЛЛАХ

Исследования адсорбции водорода на Ni, Fe, W и Pt, проведенные в 30—40-х годах [1—17] и в последнее время [8—26], показали, что с ростом температуры от —195 до —78—0° она увеличивается, а затем от 0 до 50° и выше уменьшается, т. е. изобары адсорбции имеют максимум между —78 и 0° (или —50°). Некоторые исследователи обнаружили существование даже двух максимумов [5, 13]. Повышение суммарной адсорбции и максимум на изобарах адсорбции H_2 наблюдался и нами [19—24]. В настоящей работе делается попытка на основе сопоставления имеющегося материала, наших экспериментальных данных и термохимических расчетов, опубликованных ранее, а также термодинамического расчета, проведенного совместно с Волькенштейном и приводимого ниже с его согласия,— предложить новое объяснение природы максимума на изобарах адсорбции.

1. Появление максимума на изобарах адсорбции обычно объясняют по Тейлору [8, 9]; пердполагают, что участок изобары адсорбции между —195° и —78° не соответствует адсорбционному равновесию и утверждают, что повышение суммарной адсорбции и достижение ею максимума при —78 — 0° обязано постепенному увеличению заполнения поверхности благодаря игре кинетических факторов, связанных с переходом физически адсорбированного водорода в активированно адсорбированное состояние. Однако при таком истолковании игнорируется ряд не совместимых с ним фактов и твердо установленных положений.

Известно, что ван-дер-ваальсова адсорбция веществ измерима лишь ниже их критической температуры; если учесть, что критическая температура H_2 равна —239°, то можно утверждать, что при —195° и выше, и тем более при столь низких давлениях, как 10^{-3}—10^{-1} *мм* рт. ст., физическая адсорбция его должна быть ничтожно мала. Данные по адсорбции H_2 при —195—183° на стекле или на чистой поверхности слоев Cu, Ag, Zn и Cd [18—21, 27] подтверждают это положение: адсорбция крайне мала и заполнение поверхности этих металлов водородом при —195 или —183° и давлении 10^{-2} *мм* рт. ст. не превышает 1%. В то же время адсорбция H_2 на Ni, Fe, Pt, W и т. п. металлах при — 195° настолько велика, что достаточна для заполнения их поверхности на 50%, в случае ее молекулярного характера, или на 100%, если адсорбированный H_2 находится в атомарном состоянии. Этот факт вызывает сомнение в ван-дер-ваальсовом характере адсорбции. Если при этом учесть, что почти все количество H_2 ($\sim 98\%$), адсорбированного при — 195°, связано прочно и не удаляется при многочасовой откачке до 10^{-7} *мм* рт. ст. и что выше 10^{-3} *мм* рт. ст. адсорбция практически постоянна и от давления не зависит, то предположение о физическом характере адсорбции H_2 следует отвергнуть.

Рассмотрим предположение об увеличении заполнения поверхности металлов водородом с ростом температуры. Это предположение противоречит данным Бика и сотрудников [10, 12], Райдила и Трепнела [18]

и нашим [19—24], полученным при изучении адсорбции H_2 на конденсированных слоях металлов. Установлено, что H_2 — при 195° крайне быстро хемосорбируется на слоях Ni, Fe, Cr, W, Pt (по нашим данным в первую минуту сорбируется >90% от всей суммарной величины адсорбции и спустя 15—20 мин. процесс прекращается) и что количество поглощенного газа достаточно для 100% заполнения поверхности этих металлов атомарным слоем, т. е. поверхностным гидридом. Согласно этим работам, при —195° на поверхности Ni, Fe, Cr, W, Pt также быстро хемосорбируются и O_2, CO и C_2H_4, и их адсорбция достаточна для полного покрытия поверхности металлов. Вестник и Цвитеринг [28] успешно использовали это обстоятельство при изучении изоморфизма железа. Таким образом, факт практически полного покрытия поверхности Ni, Fe, Cr, W, Pt металлов при —195° хемосорбированным водородом и другими газами не вызывает сомнения и исключает последнее предположение.

Рассмотрим предположение о неравновесном характере повышения адсорбции H_2 с ростом температуры от —195 до —0°. Это предположение автоматически исключается ранее приведенными фактами и соображениями; быстрой (по Баку — мгновенной) хемосорбцией H_2 при — 195° и полным покрытием поверхности металлов слоем поверхностного гидрида. Кроме того, следует учесть, что еще в работе Бентона и Уайта [1], на которую ссылался Тейлор [8, 9] при своем истолковании происхождения максимума на изобарах, адсорбционное равновесие достигалось понижением более высоких или повышением более низких давлений при постоянной температуре опыта. Франкенбург [7] и Кван [15—17] проверили и подтвердили равновесный характер адсорбции на порошках металлов: в их опытах адсорбционное равновесие достигалось повышением и понижение температуры от высоких до низких (—78°), т. е. со стороны адсорбции и десорбции. Из этих данных также следует, что повышение изобар адсорбции имеет равновесный характер.

Из изложенного следует, что, исходя из представлений Тейлора, нельзя объяснить повышение адсорбции H_2 на Ni, Fe, Pt, W и природу максимума на изобарах адсорбции.

Другое объяснение увеличения адсорбции H_2 на этих металлах при повышении температуры предложил Бик [10, 12]. Он установил, что уже при — 195° водород мгновенно хемосорбируется на Ni, Fe, Cr, Pt и на 100% покрывает их поверхность атомарным слоем. Слой поверхностного гидрида (условно $Me^+ - H^-$) остается неизменным при нагревании до —78 и 0°. Выше 0° наступает разложение поверхностного гидрида, и доля поверхности, занятая атомарным водородом, уменьшается. На основании этих данных Бик заключил, что обратимая сорбция H_2 является растворением и что единственной причиной увеличения поглощения водорода является повышение его растворимости в Ni, Fe, W, Pt и подобных этим металлах с ростом температуры.

Некоторые положения истолкования Бика подтверждены последующими исследованиями: практически полное покрытие поверхности никеля и подобных металлов атомарным водородом при —195° подтверждают работы Райдила [18], Трапнела [19] и наши [19—24]. Известно также, что растворимость водорода в этих металлах растет при повышении температуры, хотя в целом она невелика. Напротив, другие предположения Бика не подтвердились: исследования Райдила, Трепнела, наши и Миньоле [26] установили, что водород, прочно адсорбированный при —195°, уже при этой температуре, а также при — 183 и —78°, частично десорбируется, и атомарное заполнение поверхности с ростом температуры закономерно уменьшается, и что обратимая адсорбция водорода не является растворением (она наблюдается уже при —195°, когда процессы диффузии крайне затруднены, и протекает мгновенно). Истолкование Бика не согласуется и с характером изобар адсорбции, измеренных при повышении и понижении температуры [12, 23, 32]: если увеличение сорб-

ии при повышении температуры от — 195 до 0° качественно соответтвует объяснению Бика, то дополнительное поглощение при обратном онижении температуры от 0 до —195° уже совершенно с ним не совметимо. Бик [12] пытался устранить трудности, предположив, что атомарная адсорбция при повышении температуры осложняется какими-то другими экзотермическими процессами: растворением, адсорбцией и, возможно, образованием гидрида. Эти предположения не имеют, однако, основания: растворение H_2 в Ni, Fe, Cr и Pt растет с повышением температуры и является эндотермическим процессом; гидридов при этом не образуется, и, наконец, учитывая утверждение Бика [10] от 100%-ном покрытии поверхности этих металлов атомарным водородом от —195° до)—20°, дополнительную адсорбцию следует исключить: она возможна за счет физической адсорбции сверх атомарного хемосорбированного водорода и может быть заметна вблизи его критической температуры (—239,9°), ниже —195°. Очевидно, представление об атомарной адсорбции H_2 при всех температурах выше — 195° не является достаточным для объяснения существующих экспериментальных данных.

2. Исходя из особенностей обратимой адсорбции H_2 на Ni, Fe, Cr и Pt, мы предположили [19—25], что она является молекулярной хемосорбцией, и на основании литературного материала [29, 30] заключили, что молекула хемосорбированного водорода является положительным концом диполя Me — H_2 [условно Me^- — H_2^+]. К этому выводу сейчас пришли и другие исследователи [26, 31]. Представления об атомарном состоянии необратимо адсорбированного водорода и молекулярном состоянии обратимо адсорбированного водорода позволяют последовательно объяснить наши и литературные данные об адсорбции H_2 на Ni, Fe, Cr,W и аналогичных металлах: адсорбция H_2 при —195° протекает крайне быстро и сопровождается диссоциацией его молекул на атомы. Однако уже при этой температуре имеет место рекомбинация хемосорбированных атомов водорода, и на части поверхностных атомов металла, свободной от атомарного хемосорбированного водорода происходит обратимая равновесная хемосорбция его молекул. С повышением температуры рекомбинация атомов водорода усиливается и часть поверхности металла, свободная от поверхностного гидрида, увеличивается. Это ведет к повышению обратимой молекулярной хемосорбции H_2, так как на каждом свободном поверхностном атоме металла вместо одного атома водорода может адсорбироваться молекула H_2, т. е. два атома газа на одно место. Сочетание атомарной и молекулярной хемосорбции H_2, увеличение доли последней по мере роста температуры и является причиной увеличения суммарной адсорбции. Это означает, что для адсорбции H_2 при всех температурах должно выполняться условие:

$$2N_a + N_{m\,max} = n_0 = \text{const}, \qquad (1)$$

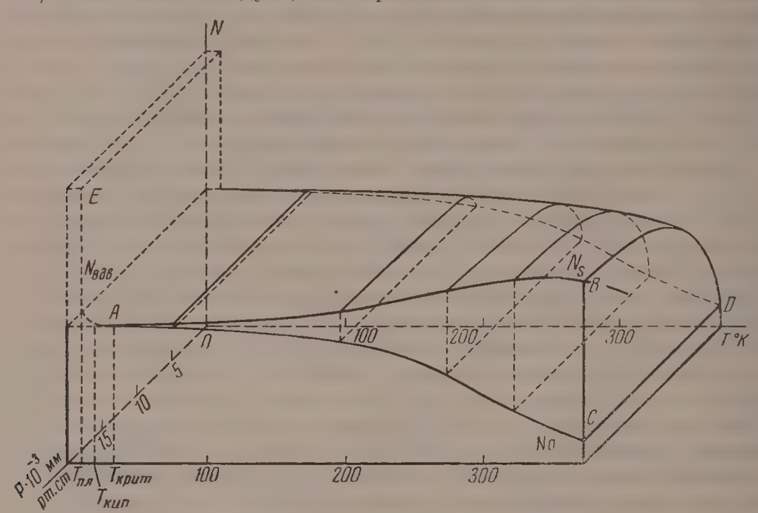
где n_0 — число поверхностных атомов металла; N_a — число необратимо адсорбированных молекул; $N_{m\,max}$ — максимально возможное число обратимо адсорбированных молекул. В этом свете адсорбция водорода слагается из следующих этапов

$$H_{2(\text{газ})} \rightleftarrows H^{(+)}_{2\text{адс.}} \rightleftarrows 2H^{(-)}_{\text{адс.}} \qquad (2)$$

Соотношение (1) может строго соблюдаться лишь в идеальном случае; в действительности же сумма $2N_a + N_{m\,max}$ благодаря влиянию растворения с повышением температуры должна увеличиваться (величина N_a будет завышаться). При понижении температуры кривая суммарной адсорбции должна падать, однако из-за влияния растворения в слое и испарителе она не совпадает с кривой, полученной при повышении температуры. Вследствие зависимости обратимой молекулярной хемосорбции от давления кривая суммарного поглощения при данном давлении

при понижении температуры может вначале повышаться, а затем, пройдя максимум при некоторой температуре, падать.

Объяснение адсорбции H_2 на Ni, Fe, Cr и Pt, с точки зрения равновесного сосуществования атомарно и молекулярно хемосорбированного водорода, наглядно иллюстрирует схема адсорбции H_2 на никеле [24, 32] (фиг. 1). Из схемы следует, что при очень низких давлениях изобары



Фиг. 1. Схема адсорбции водорода на никеле: AB — суммарная адсорбция ($N_s = N_a + N_m$); AC — атомарная адсорбция (N_a); BD — изотерма обратимой молекулярной хемосорбции (N_m); AE — ван-дер-ваальсова адсорбция ($N_{вдв}$); T — температура плавления H_2 (— 262°); $T_{кип}$ — температура кипения H_2 (— 252,8°); $T_{крит}$ — критическая температура H_2 (— 239,9°)

адсорбции падают с ростом температуры; при повышенных давлениях по мере увеличения температуры, они вначале возрастают и, пройдя через максимум при некотором T, убывают. Положение максимума изобар адсорбции с ростом давления смещается в сторону более высоких температур, а величина адсорбции, соответствующая максимуму, увеличивается. Адсорбцию H_2 на Fe, Cr, Pt и т. п. металлах можно изобразить аналогичными трехмерными диаграммами.

Рассмотрим возможность взаимного перехода атомарной и молекулярной хемосорбции водорода термохимическим расчетом по закону Гесса. Определим тепловой эффект поверхностной реакции $2\,Me - H + H_{2(газ)} \rightleftarrows 2MeH_2$ из следующих равенств:

$$Me + H_{2\,(газ)} \rightleftarrows MeH_2 + Q_m; \quad (3)$$

$$2Me + H_{2\,(газ)} \rightleftarrows 2MeH + Q_a. \quad (4)$$

Из формул (3) и (4) следует:

$$Me + Me - H_2 \rightleftarrows 2MeH + D, \quad (5)$$

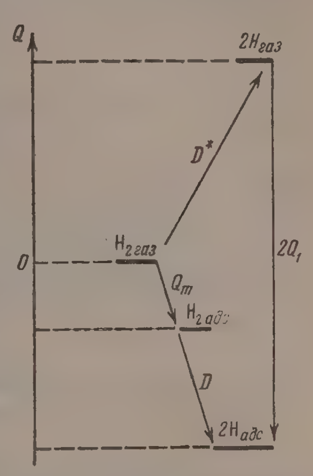
(где $D = Q_a - Q_m$) и

$$2Me - H + H_{2\,(газ)} \rightleftarrows 2Me - H_2 - (Q_a - 2Q_m). \quad (6)$$

Тепловой эффект процесса (6) зависит от соотношения Q_a и Q_m: если $Q_a < 2Q_m$, то переход атомарный хемосорбции в молекулярную является эндотермическим процессом; если же $Q_a > 2Q_m$, то — экзотермическим процессом. Начальные значения дифференциальных теплот атомарной адсорбции по нашим [25] и литературным данным [12] составляют $60 \div 40$ *ккал/мол*, а молекулярной хемосорбции — по нашим рас-

нетам 9—4 *ккал/мол* и по данным Миньоле [26] ~ 8 *ккал/мол* на вольфраме. Поэтому в начале адсорбции $Q_a > 2Q_m$, и поверхность заполняется только вследствие атомарной хемосорбции; по мере ее протекания дифференциальные теплоты Q_a быстро убывают и при некотором значении Θ_a, соответствующем данной температуре T, величина Q_a может стать равной $2Q_m$, т. е. $Q_a - 2Q_m = 0$. При дальнейшем уменьшени Q_a, по мере заполнения поверхности, процесс (6) станет эндотермическим. В этом случае характер зависимости $Q_{адс} = f(\theta)$ должен измениться. Этому случаю, установленному нами [19—25,32], и соответствует резкое измененение дифференциальных теплот адсорбции при переходе от атомарной адсорбции к молекулярной хемосорбции.

При $T' > T$ переход от атомарной адсорбции к молекулярной хемосорбции происходит при $\Theta_a' < \Theta_a$. Это соответствует эндотермическому характеру перехода атомарной адсорбции в молекулярную хемосорбцию при заполнениях Θ_a'', меньших, чем Θ_a', и говорит о смешении реакции (6) в сторону молекулярной хемосорбции *. Увеличение доли молекулярной хемосорбции H_2 по мере повышения температуры и вызывает увеличение его суммарной адсорбции при «больших» давлениях. С понижением температуры реакция (6) смещается влево, что приводит к уменьшению суммарной адсорбции.



Фиг. 2. Схема адсорбции водорода на никеле, железе, хроме платине и т. п. металлах

3. Термохимическое обоснование увеличения суммарной адсорбции при повышении температуры, а также природы максимума на изобарах адсорбции, можно дополнить термодинамическим расчетом. Возможно, что этот расчет более наглядно охарактеризует некоторые особенности хемосорбции H_2 на Ni, Fe, Cr и Pt, установленные нами. Согласно предложенному нами механизму хемосорбции водорода (2), схематично представленному на фиг. 2, положим, что n_0 — число поверхностных атомов металла; N_1 — число хемосорбированных атомов водорода (т. е. $N_1 = N_a/2$); N_2 — число хемосорбированных молекул водорода (т. е. $N_2 = N_m$); n — число свободных поверхностных атомов металла. Тогда общее число центров на поверхности n_0 и общее количество адсорбированного газа N_s, выраженное в числе атомов, будут равны:

$$n_0 = n + N_1 + N_2. \qquad (7)$$

$$N_s = N_1 + 2N_2. \qquad (8)$$

Если для простоты расчетов предположить, что теплоты адсорбции не зависят от заполнения и температуры и пренебречь десорбцией хемосорбированных атомов в объем в свободном состоянии, минуя молекулярную форму, то, используя для каждой из стадии хемосорбции водорода равенства (3) и (5), для всего процесса в целом имеем:

$$Q_m + D - 2Q_A + D^* = 0 \text{ или } Q_A = \frac{1}{2}(Q_m + D + D^*), \qquad (9)$$

где Q_A — теплота адсорбции свободного атома водорода с образованием Me — H; Q_m — теплота адсорбции молекулы водорода с образованием

* Величины Θ_a, Θ'_a и Θ_a'' — обозначают долю заполнения поверхности атомарным водородом при $T < T' < T''$.

Me — H_2; D — теплота, выделяющаяся при переходе молекулярной формы хемосорбции в атомарную ($D = Q_a - Q_m$); D^* — энергия диссоциации свободной молекулы H_2 на 2 свободных атома водорода (фиг. 2). Для обеих стадий хемосорбций водорода (3) и (5) можно записать условия равновесия;

I. Для стадии — $Me + H_2 \rightleftarrows MeH_2$:

$pn = aN_2$, где $a = k_1 e^{-Q_m/RT}$ и p — давление водорода,

$$\text{т. е. } \frac{Pn}{N_2} = k_1 \cdot e^{-Q_m/RT} \tag{10}$$

II. Для стадии — $MeH_2 + Me \rightleftarrows 2MeH$:

$$N_2 n = bN_1^2, \text{ где } b = k_2 e^{-D/RT},$$

т. е.

$$\frac{N_2 n}{N_1^2} = k_2 e^{-D/RT} \tag{11}$$

Из уравнений (10) и (11) следует, что

$$N_1 = n \sqrt{\frac{p}{k_1 k_2} \cdot e^{\frac{D+Q_m}{2RT}}} \tag{12}$$

и

$$N_2 = n \frac{p}{k_1} \cdot e^{\frac{Q_m}{RT}} \tag{13}$$

или, подставляя уравнения (12) и (13) в (7):

$$N_1 = n_0 - N_2 \left(1 + \frac{k_1}{p} \cdot e^{-\frac{Q_m}{RT}}\right). \tag{14}$$

$$N_2 = n_0 - N_1 \left(1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2}{p}} \cdot e^{-\frac{D+Q_m}{2RT}}\right). \tag{15}$$

Подставляя уравнения (15) в (14) и (14) в (15), имеем:

$$N_1 = \frac{n_0}{1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2}{p}} \cdot e^{-\frac{D+Q_m}{2RT}} \left(1 + \frac{p}{k_1} \cdot e^{\frac{Q_m}{RT}}\right)} \tag{16}$$

и

$$N_2 = \frac{n_0}{1 + \frac{k_1}{p} \cdot e^{-\frac{Q_m}{RT}} \left(1 + \sqrt{\frac{p}{k_1 k_2}} \cdot e^{\frac{D+Q_m}{2RT}}\right)}. \tag{17}$$

Рассмотрим влияние условий, т. е. давления и температуры на величины атомарной и молекулярной хемосорбции H_2, на их соотношение, а также на величину суммарной адсорбции, полагая при этом, что теплота молекулярной хемосорбции Q_m меньше теплоты D ($D > Q_m$).

1. В области «малых» давлений*, т. е. когда

$$\frac{p}{k_1} \cdot e^{Q_m/RT} \ll 1 \text{ и } \sqrt{\frac{p}{k_1 k_2}} \cdot e^{\frac{D+Q_m}{2RT}} \ll 1. \tag{18}$$

* Или «низких» температурах.

Соотношения (16) и (17) имеют вид:

$$\frac{N_1}{n_0} = \sqrt{\frac{p}{k_1 k_2}} \cdot e^{\frac{D+Q_m}{2RT}}; \tag{19}$$

$$\frac{N_2}{n_0} = \frac{p}{k_1} \cdot e^{Q_m/RT} \tag{20}$$

Из уравнений (19) и (20) следует, что при $p = \text{const}$ количество атомарно (N_1) и молекулярно (N_2) хемосорбированного водорода при повышении температуры уменьшается.

Из формул (19) и (20) имеем:

$$\frac{N_2}{N_1} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1} \cdot p} \cdot e^{-\frac{D-Q_m}{2RT}}, \tag{21}$$

согласно уравнению (21), при $p = \text{const}$ относительное содержание молекулярно хемосорбированного водорода растет при увеличении температуры; при $T = \text{const}$ относительное содержание молекулярно хемосорбированного H_2 растет и при увеличении давления. Из уравнения (21) следует, что почти весь хемосорбированный H_2 может находиться в атомарном состоянии $(N_2/N_1) \ll 1$, когда $p \ll (k_1/k_2) \cdot e^{\frac{D-Q_m}{2RT}}$ при «малых» давлениях или «низких» температурах.

И, наконец, определим зависимость суммарной адсорбции H_2 от условий (от p и T) в области «малых» давлений. Для этого подставим уравнения (19) и (20) в (8) и получим:

$$N_s = n_0 \sqrt{\frac{p}{k_1}} \cdot e^{Q_m/2RT} \left(2 \sqrt{\frac{p}{k_1}} \cdot e^{Q_m/2RT} + \frac{1}{\sqrt{k_2}} \cdot e^{D/2RT} \right). \tag{22}$$

Из уравнения (22) следует, что при $T = \text{const}$ суммарная адсорбция H_2 растет с увеличением давления и что при $p = \text{const}$ она падает с ростом температуры.

2. В области «высоких» давлений*, т. е. когда

$$\frac{p}{k_1} \cdot e^{Q_m/RT} \gg 1 \text{ и } \sqrt{\frac{p}{k_1 k_2}} \cdot e^{\frac{D+Q_m}{2RT}} \gg 1, \tag{23}$$

соотношения (16) и (17) принимают следующий вид:

$$\frac{N_1}{n_0} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1} p} \cdot e^{-\frac{D-Q_m}{2RT}}}; \tag{24}$$

$$\frac{N_2}{n_0} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot e^{\frac{D-Q_m}{RT}}}. \tag{25}$$

Из уравнений (24) и (25) следует, что при $p = \text{const}$, количество атомарно хемосорбированного водорода п а д а е т при п о в ы ш е н и и температуры, а количество молекулярно хемосорбированного H_2 при этом увеличивается и при $T = \text{const}$ количество атомарно хемосорбированного газа падает с ростом давления, а количество молекулярно хемосорбированного H_2 при этом увеличивается.

Из уравнений (24) и (25) имеем

$$\frac{N_2}{N_1} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1} \cdot p} \cdot e^{-\frac{D-Q_m}{2RT}}. \tag{26}$$

* Или «высоких» температурах.

Согласно уравнению (26) при $p = \text{const}$ относительное содержание молекулярно хемосорбированного водорода растет при увеличении температуры; при $T = \text{const}$ оно также растет с увеличением давления, как и в области «низких» давлений.

В заключение определим зависимость суммарной адсорбции H_2 от условий также и в области «высоких» давлений. Для этого подставим уравнения (24) и (25) в (8) и получим:

$$\frac{N_s}{n_0} = 1 + \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{p}}\, e^{\frac{D - Q_m}{2RT}}}. \tag{27}$$

Из уравнения (27) следует, что при $T = \text{const}$ суммарная адсорбция растет с увеличением давления, а при $p = \text{const}$ она растет и с увеличением температуры. При $T = \text{const}$ $(T \neq 0)$ и $p \to \infty$ отношение $(N_s/n_0) \to 2$; напротив, при $p = \text{const}$ и $T \to 0$ отношение $(N_s/n_0) \to 1$. Отсюда следует, что суммарная адсорбция при высоких температурах может превысить суммарную адсорбцию при низких температурах примерно в 2 раза. Согласно уравнениям (22) и (27), характер изменения суммарной адсорбции в зависимости от увеличения температуры при $p = \text{const}$, т. е. ход изобар адсорбции, различен в различных областях давления: при «малых» давлениях суммарная адсорбция с ростом температуры уменьшается, а при «больших» — увеличивается. Из этого следует, что в области «средних» давлений на изобарах адсорбции имеется максимум.

Результаты расчета хемосорбции H_2 на Ni, Fe, Cr, W, Pt и т. п. металлах полностью соответствуют экспериментальным данным и выводам, изложенным нами в прежних работах. Реальная картина хемосорбции, конечно, многообразнее той, которая вытекает из приведенного термодинамического рассмотрения; поэтому для более полного ее отображения, вероятно, необходимо в будущих расчетах учесть прежде всего зависимость теплот адсорбции от степени заполнения поверхности металлов обеими формами хемосорбированного водорода.

Вопрос о хемосорбции H_2, очевидно, является частным случаем общей проблемы химической адсорбции газов на металлах. Поэтому различного рода эффекты и закономерности хемосорбции H_2, установленные экспериментально и вытекающие даже из упрощенного теоретического расчета, могут быть обнаружены и при изучении адсорбции других — двух, возможно трех и более, атомных газов на поверхности металлов. Этот вывод основан на ряде экспериментальных фактов, установленных нами [19—25, 32] и другими исследователями [31, 33], а также на некоторых теоретических представлениях, в частности на принципе Франка — Кондона [34—38]. Подробное обсуждение этого вопроса может явиться предметом другой статьи.

В заключение автор выражает благодарность Ф. Ф. Волькенштейну за помощь в термодинамическом расчете и постоянный интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены существующие объяснения природы максимума на изобарах адсорбции водорода на никеле, платине, железе, хроме и т. п. металлах.

2. Предложено новое объяснение природы маскимума на изобарах адсорбции на основе представления о равновесном сосуществовании атомарной и молекулярной хемосорбции водорода на никеле, железе, хроме, платине и т. п. металлах.

3. Дано термохимическое и термодинамическое обоснование предложенного истолкования.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Benton, T. A. White, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2325 (1930).
2. A. F. Benton, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1850 (1929).
3. A. F. Benton, T. A. White, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1373 (1933).
4. A. Sieverts, H. B. Bruning, Z. anorgan. Chem. 201, 122 (1931).
5. P. H. Emmett, R. W. Harkness, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1624 (1935).
6. О. И. Лейпунский, Acta physicochimica URSS 2, 737 (1935).
7. W. G. Frankenbury, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1827, 1838 (1944).
8. Х. С. Тейлор, Сб. «Новые идеи в области катализа», Госхимиздат, Л., 1932, стр. 131, 161.
9. H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 53, 578 (1931).
10. O. Beeck, A. F. Smith, A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. A177, 62 (1940).
11. H. H. Padgurski, P. H. Emmett, J. Phys. Chem. 57, 1959 (1953).
12. О. Бик, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, 1955, стр. 198.
13. A. Eucken, Z. Elektrochem. 53, 285 (1949).
14. A. Eucken, Naturwissenschaften 36, 48 (1949).
15. A. Kwan, T. Isu, Catalyst (Japan), 4, 28 (1948).
16. T. Kwan, J. Research Inst. Catalysts, Hakkaido Univ. 1, 81 (1949).
17. Т. Кван, Катализ. Исследования гетерогенных процессов, ИЛ, 1956, стр. 314.
18. E. K. Rideal, B. M. W. Trapnell, J. Chim. Phys. 47, 126 (1950).
19. Н. Н. Кавтарадзе, Гетерогенный катализ в химической промышленности, материалы Всесоюзного совещания, 1953 г., Госхимиздат, М., 1955, стр. 150.
20. Н. Н. Кавтарадзе, Электронные явления в катализе и адсорбции. Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 235.
21. Н. Н. Кавтарадзе, Конференция по каталитическому гидрированию и окислению; тезисы докладов, Алма-Ата, 1954, стр. 24.
22. Н. Н. Кавтарадзе, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции (сб. трудов Конференции по адсорбции, посвященный 200-летию МГУ, 1955), М., 1957, стр. 73.
23. Н. Н. Кавтарадзе, Докл. АН СССР 114, № 4, 822 (1957).
24. Н. Н. Кавтарадзе, Ж. физ. химии 32, 909 (1958).
25. Н. Н. Кавтарадзе, Ж. физ. химии 32, 1055 (1958).
26. J. C. P. Mignolett, Recueil trav. chim. 74, 701 (1955).
27. G. L. Kington, J. N. Holms, Trans. Faraday Soc. 49, 417 (1953).
28. R. Westrik, P. Zwitering, Proc. Koninkl, Ned. Acad. Wetenschap B61, 492 (1953).
29. J. C. P. Mignolett, Disc. Faraday Soc., 8, 172 (1950).
30. А. И. Шлыгин, Диссертация, Алма-Ата, 1947.
31. A. McBecker, E. K. Rideal, Trans, Faraday Soc., 51, 1597 (1955).
32. Н. Н. Кавтарадзе, Диссертация, ИФХ АН СССР, М., 1956.
33. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A218, 566 (1953).
34. J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1925).
35. E. U. Condon, Phys. Rev., 28, 1182 (1926).
36. E. U. Condon, Phys. Rev., 32, 858 (1928).
37. E. U. Condon, Phys. Rev., 35, 658 (1930).
38. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956, стр. 74.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

А. М. РУБИНШТЕЙН и А. А. СЛИНКИН

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА $NiO - Al_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ СОСТАВОМ, МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И АКТИВНОСТЬЮ

В сообщении [1] описаны $NiO - Al_2O_3$-катализаторы и результаты определения их активности и избирательности действия при разложении изопропилового спирта в зависимости от состава и условий термической обработки. Рентгенографическому исследованию этих катализаторов посвящена работа [2], в которой установлен их фазовый состав и рассмотрены соотношения между структурными и каталитическими свойствами. В настоящей работе, проведенной одновременно с исследованиями [1, 2], излагаются результаты исследования магнитных свойств тех же самых $NiO - Al_2O_3$-катализаторов.

В литературе имеются всего лишь две работы, посвященные магнитным свойствам системы $NiO - Al_2O_3$. Так, Хилл и Сэлвуд [3] изучали магнитные свойства нанесенных, полученных пропиткой γ-Al_2O_3 раствором нитрата никеля и прокаливанием (450°), $NiO - Al_2O_3$-катализаторов с содержанием Ni до 24%, определяя их активность только после восстановления. Главные выводы этой работы сводятся к следующему: закону Кюри подчиняется только часть системы в области весовых концентраций Ni до 6%, причем константа Вейса близка к нулю; поэтому Хилл и Сэлвуд считают, что эта константа не дает никаких сведений о структуре NiO в изученных ими препаратах. Далее, по изменению магнитного момента от 3,2 магнетона Бора при 2% Ni до 2,6 магнетона при 6% Ni авторы заключили о «валентной индуктивности», т. е. об изменении валентного состояния Ni при малой его концентрации под влиянием носителя, и доказали присутствие Ni^{3+} числом эквивалентов H_2, пошедшим на восстановление никеля до металла. Каталитическая активность в реакции гидрирования бензола определялась авторами при 125° на катализаторах, восстановленных при 510° в течение 16 час. Весьма интересно наблюдение этих авторов о том, что максимум активности таких нанесенных катализаторов достигается при 8% Ni на окиси алюминия. Следует добавить, что Хилл и Сэлвуд доказали попеременным восстановлением и окислением и измерением магнитной восприимчивости, что восстановление NiO в этой системе не вызывает в ее структуре существенных необратимых изменений.

Миллиган и Ричардсон [4] изучали совместно осажденные препараты $NiO - Al_2O_3$ без определения их каталитической активности. Для препаратов, прокаленных при 300°, они обнаружили резкие минимумы и максимумы на кривой восприимчивость — состав в области 60—100 мол.% NiO, исчезающие при более высоких температурах прокаливания. Эти минимумы и максимумы авторы объясняют «взаимной защитой» компонентов от кристаллизации, а их исчезновение — спеканием. Миллиган и Ричардсон нашли, что магнитный момент меняется с концентрацией NiO, но в несколько иных пределах, чем это имело место в работе [3] — от 3,2 до 2,7 магнетона Бора соответственно при 2 и 15 вес.% NiO. Следует заметить, что распределение NiO в совместно осажденных и в нанесенных препара-

тах $NiO — Al_2O_3$ существенно различается, а поэтому едва ли аналогия, проводимая в работе [4] с работой [3], вполне законна.

Приведенные данные исчерпывают литературные источники по вопросу о магнитных свойствах системы $NiO — Al_2O_3$, однако имеется исследование магнитных свойств чистой NiO [5], в котором изменения магнитной восприимчивости образцов в зависмости от температуры прокаливания объясняются антиферромагнитными свойствами NiO и их нарушением в результате поверхностного окисления (O_2, H_2O), а также изменением числа «магнитных соседей», т. е. ионов никеля, окружающих данный ион никеля.

Как видно из изложенного, непосредственные определения соотношения магнитных и каталитических свойств системы $NiO — Al_2O_3$ пока сделаны не были, как не было проведено сопоставление и с рентгеноструктурными данными для нее. Между тем, с точки зрения катализа, выяснение вопроса о степени корреляции свойств, определяемых различными методами, весьма интересно. Это и являлось целью настоящей работы наряду с подробной характеристикой изменений магнитных свойств в системе $NiO — Al_2O_3$, полученной в определенных условиях среды и термической обработки. Выяснение корреляции представляло тем больший интерес, что в работе [2] было показано влияние содержания NiO на фазовый состав $NiO — Al_2O_3$-катализаторов, подвергавшихся термической обработке при 400° и выше, вообще не обсуждавшийся в работах [3, 4]. Мы определили магнитную восприимчивость χ и ее изменение с температурой, магнитные моменты μ и константы Вейса Δ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

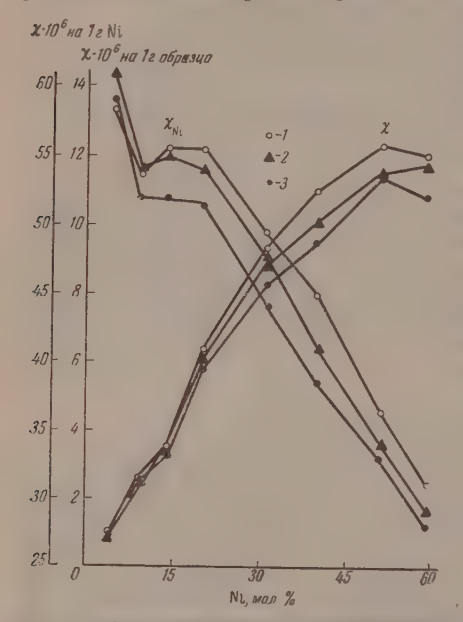
Катализаторы с содержанием 0, 4, 9, 14, 20, 31, 51 и 59 мол. % NiO приготовлены [1] осаждением смесей гидроокисей из смесей 10%-ных растворов нитратов Ni и Al 10%-ным аммиаком. Термическая обработка промытых и высушенных при 110° осадков проводилась по 7 час. при 400, 600 и 750°. Ниже катализаторы обозначаются по содержанию NiO с индексом, указывающим температуру прокаливания (например 31_{750}, 9_{600} и т. п.).

Установка для измерения магнитной восприимчивости состояла из электромагнита, описанного Ведекиндом [6], но более мощного (Н до 12 000 эрстэд), приборов для измерения и регулирования силы тока и переделанных на антимагнитные микровесов М-20 с оптическим отсчетом, чувствительность которых равна $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ *г* (одно деление шкалы равно 0,011 *мг*). Калибрирование прибора было произведено по растворам $NiCl_2$ с концентрацией 12,95 и 18,06% Ni, проконтролированной анализом. Восприимчивость этих растворов, рассчитанная по формуле [7] $10^6\chi = \frac{10\,030 \cdot a}{T} - 0{,}720(1 - a)$ (где a — весовой процент $NiCl_2$), составляла $\chi_{12,95} = 3{,}971 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_{18,06} = 5{,}634 \cdot 10^{-6}$. Растворы для калибрирования, а в основных опытах — навески катализаторов, помещались в тонкие (площадь сечения 0,071 или 0,076 *см*^{2}) пробирочки с пришлифованной пробкой и с крючками для подвешивания. Поправки на изменение веса этих пробирок в магнитном поле вводились всегда и были определены непосредственно в делениях шкалы микровесов для каждой силы тока. Для опытов при повышенных температурах были определены также поправки на вес пробирок, зависящие от температуры.

Измерения χ катализаторов, за исключением 0_{400} и 0_{750} — чистой Al_2O_3, исследованных по методу Гуи, производились при напряженностях поля 1000—5000 Ое по методу Фарадея с наконечниками Сэксмита, диаметр которых равнялся 50 *мм*. В опытах при 20° расстояние между полюсными наконечникми составляло 16,65 *мм*, а в опытах при повышенных температурах — 29,00 *мм*, из-за необходимости введения печки в межполюсное пространство. Поэтому калибрирование прибора было проведено дважды для обоих межполюсных расстояний, причем перед калибрированием находили максимальное значение $H \cdot dH/dx$. В дальнейших опытах тру-

бочка всегда находилась на этой высоте. Печка представляла собой кварцевую пробирку с двумя вводами для термопар — снизу и против центра образца — с бифиллярной обмоткой, покрытой двойным слоем асбестового шнура. При температурах измерений полюсные наконечники не нагревались.

Перед измерениями все образцы катализаторов прогревались 1 час при 400° для удаления влаги, которая могла оказаться адсорбированной при хранении. Измерения проводились на образцах, измельченных в агатовой ступке в однородный порошок. Навески варьировались в пределах 0,01—0,03 г. Воспроизводимость каждого измерения проверялась.



Фиг. 1. Восприимчивость катализаторов (χ) и восприимчивость на 1 г никеля (χ_{Ni}) при температуре прокаливания: *1*—750°; *2*—600°; *3*—400°

Измерения, проведенные со всеми катализаторами при различных напряженностях поля, показали, что они не содержат ферромагнитных примесей. Восприимчивость Al_2O_3, определенная методом Гуи, оказалась равной $-0{,}38 \cdot 10^6$. Измерения восприимчивости катализаторов были проведены при 20, 80 и 160°, и полученные величины ($\chi \cdot 10^6$), относящиеся к 1 г образца, приведены в таблице. Из содержащихся в таблице данных были рассчитаны величины восприимчивости на 1 г никеля, χ_{Ni}, представленные вместе с величинами χ на фиг. 1.

Величины χ_{Ni} использованы для нахождения величин магнитных моментов μ исследованных катализаторов по формуле $\mu = 2{,}84\sqrt{C}$, где C — константа Кюри, из наклона прямых, построенных для каждой серии катализаторов (400, 600 и 750°) в координатах $T°K - \frac{1}{\chi_{Ni}} \cdot 10^4$, не приводимых на графиках в настоящей статье в целях экономии места. Из величин C были рассчитаны также значения константы Δ Вейса. Магнитные моменты определены с точностью $\pm 0{,}1\ \mu_B$ (магнетона Бора), а Δ — с точностью ±15.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Прежде чем проводить сопоставление магнитных свойств с рентгеновской структурой и активностью исследованных катализаторов, рассмотрим характер изменения самих магнитных свойств в зависимости от состава и условий термической обработки катализаторов.

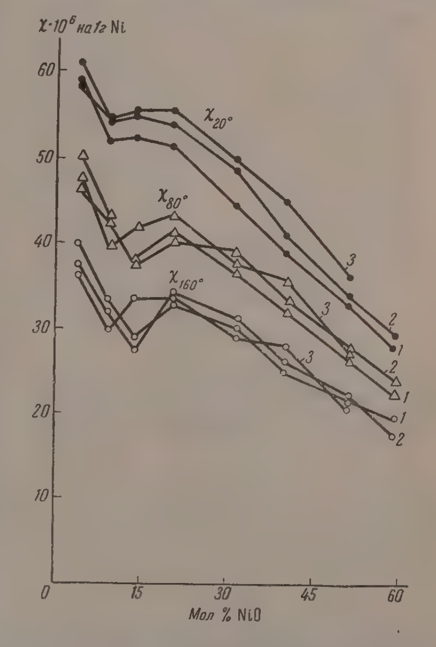
Из фиг. 1 видно, что магнитная восприимчивость, рассчитанная на 1 г катализатора χ, непрерывно возрастает до достижения концентрации NiO 51 мол.%, причем температура прокаливания катализаторов сказывается на величине χ в заметной степени, начиная приблизительно с 30 мол.% NiO. Увеличение содержания NiO до 59 мол. % в случаях 59_{400} и 59_{750} приводит к небольшому понижению χ, которая не изменяется в случае 59_{600}. Восприимчивость же на 1 г Ni, χ_{Ni}, наоборот, уменьшается с увеличением содержания NiO, причем в области ~10 мол. % NiO в катализаторах имеется явный минимум, а, начиная приблизительно с 20 мол. % NiO,

Таблица 1

Магнитная восприимчивость на 1 г катализатора: $\chi \cdot 10^6$

Температура прокаливания в °C	400			600			750		
	Измерение при			Измерение при			Измерение при		
Содержание NiO в мол. %	20°	80°	160°	20°	80°	160°	20°	80°	160°
4	0,98	0,75	0,50	1,02	0,70	0,48	0,97	0,70	0,47
9	2,5	2,0	1,5	2,6	2,0	1,4	2,6	1,8	1,3
14	3,3	2,3	1,7	3,3	2,3	1,6	3,4	2,6	2,0
20	5,8	4,6	3,6	6,1	4,8	3,7	6,3	4,8	3,4
31	8,3	6,8	5,4	8,9	7,3	5,8	9,3	7,0	5,2
40	9,5	7,8	6,1	9,8	8,0	6,4	11,0	8,8	6,8
51	11,4	9,0	7,2	11,7	9,3	7,4	12,3	9,3	7,2
59	11,0	8,8	6,6	11,4	8,9	6,7	—	—	—

уменьшение χ_{Ni} происходит плавно. Такая картина имеет место для всех условий прокаливания катализаторов — кривые изменения χ_{Ni} с составом для 400, 600 и 750° в общем симбатны и имеют минимум в одной и той же области. Этот минимум углубляется с повышением температуры измерения магнитной восприимчивости, как это видно из фиг. 2, на которой приведены величины χ_{Ni}, измеренные при 20, 80 и 160°. Таким образом, можно констатировать, что в изменении χ_{Ni} с составом катализаторов имеется экстремальная область.



Фиг. 2. Зависимость χ от температуры для катализаторов, прокаленных при 400, 600 и 750°: *1*—400°; *2* — 600°; *3*—750°

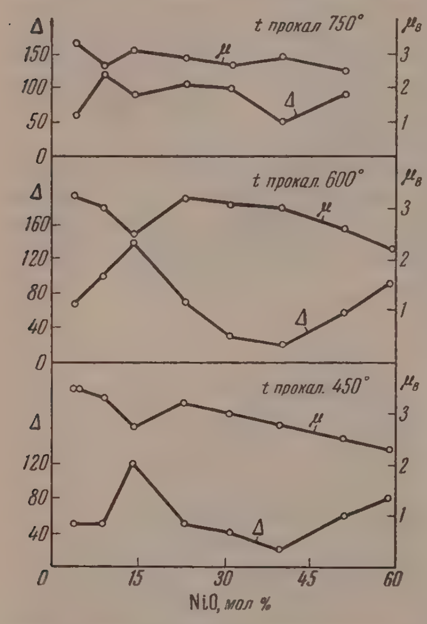
Построение по величинам χ_{Ni} графиков в координатах $T_{абс.} — \frac{1}{\chi_{Ni}}$ и расчет константы C привели к весьма важному результату: оказалось, что соосажденная в указанных выше условиях система $NiO — Al_2O_3$ во всем интервале концентраций NiO, вплоть до содержания 59 мол. %, когда NiO уже находится в избытке против Al_2O_3, подчиняется закону Кюри с положительным значением константы Δ Вейса. Следует отметить, что в работе [3] из нанесенных катализаторов закону Кюри подчинялись лишь те, в которых концентрация Ni не превышала 6 вес. %, что было принято без проверки и в работе [4], проведенной с соосажденными катализаторами. Как видно из изложенного, на самом деле в подчинении закону Кюри соосажденных и нанесенных катализаторов обнаружилась резкая разница.

На фиг. 3 представлены изменения магнитных моментов μ (в магнетонах Бора) и константы Δ с составом катализаторов для всех трех температур их прокаливания. Прежде всего фиг. 3 показывает, что для 400 и 600° ход изменений μ и Δ с составом аналогичен, тогда как для 750° наблюдается несколько более сложный ход кривых. Тем не менее главная, общая для всех трех температур, закономерность состоит в том, что

1) μ от 3,2 μ_B падает до минимума $\sim 2,5\ \mu_B$ в области 10—15 мол. % NiO, затем возрастает с увеличением концентрации NiO до ~ 30 мол. % до $\sim 3,0\ \mu_B$ и вновь падает, но уже медленнее при дальнейшем увеличении концентрации NiO.

2) Ход константы Вейса иной: Δ дает резкий максимум в области 10—15 мол.% NiO, затем падает вплоть до содержания 51 мол.% NiO и вновь возрастает при дальнейшем увеличении ее концентрации.

Магнитный момент, равный при низшей концентрации NiO 3,2 μ_B, вместо 2,8 для Ni^{2+}, и падение его с увеличением концентрации NiO указывает на присутствие в катализаторах с $\mu > 2,8\ \mu_B$ никеля в валентном состоянии, отличном от двухвалентного, и на уменьшение концентрации такого никеля с увеличением содержания NiO в катализаторах. Для объяснения появления ионов Ni иной валентности, чем два, следует учесть: а) антиферромагнитную природу NiO, т. е. возможность образования в ней как ионов Ni^{3+}, так и ионов Ni^{+}, имеющих по 3 холостых электрона и, следовательно, обуславливающих повышение μ по сравнению с таковым для Ni^{2+}, и б) открытое Сэлвудом явление «валентной индукции».



Фиг. 3. Зависимость магнитного момента (μ) и константы Вейса (Δ) от состава катализаторов, прокаленных при 400, 600 и 750°

Поскольку Ni^{2+} имеет два холостых d-электрона, одной из обсуждаемых возможностей является образование пар ионов Ni^{3+} и Ni^{+} в результате прямого обмена между двумя ионами Ni^{2+}, согласно схеме, предложенной Моттом [8] для объяснения появления проводимости у NiO, при обычных условиях являющейся изолятором. Эта гипотеза не применима для объяснения повышенного μ при некоторых концентрациях NiO в катализаторах ввиду того, что: 1) μ больше при малых концентрациях NiO, т. е. тогда, когда условия для обмена $Ni^{2+} - Ni^{2+}$ затруднены или невозможны из-за большого расстояния между ними; 2) энергия образования таких пар велика; 3) сделанный нами расчет величин μ по измерениям χ_{Ni} при температурах 20, 80 и 160° показал, что величина момента в этом ряду убывает, тогда как в случае применимости этой схемы μ должно было бы возрастать. Таким образом, повышение μ за счет одновременного образования Ni^{3+} и Ni^{+} в нашем случае отпадает.

Вторая возможность — появление только Ni^{+} в результате косвенного обмена $Ni^{2+} - Ni^{2+}$ через ион O^{2-}, отдающий 1 e иону Ni^{2+}, согласно схеме Хейкса [9], также предложенной для объяснения проводимости у NiO. Против этой схемы, подобно схеме Мотта, вполне приложимой к самой NiO, в нашем случае говорит то, что при малой ее концентрации в Al_2O_3 вероятность соседства двух ионов Ni^{2+} на расстояниях, необходимых для такого косвенного обмена, мала. Действительно, если принять во внимание рентгеноструктурную характеристику фазы, представляющей все наши катализаторы с NiO < 50 мол. % как шпинели $NiAl_2O_4$ или ее твердого раствора в γ-Al_2O_3 и рассчитать число атомов Ni, приходящихся на элементарную ячейку, то оказывается, что оно равно для 4 мол.% NiO 0,5, т. е. что при концентрации NiO, при которой μ максимально, ион или атом Ni

имеется даже не в каждой элементарной ячейке кристаллической решет-
и и, следовательно, косвенный обмен по схеме Хейкса при этой кон-
ентрации NiO действительно невозможен; он был бы возможен при воз-
астании концентрации NiO, но в этом случае он опровергается падением
еличины μ с увеличением содержания NiO.

Наконец, третья возможность — появление Ni^{2+} в результате валентной
ндукции по Сэлвуду, представляющей изменение валентности под влия-
ием решетки носителя (Al_2O_3 с ионом Al^{3+}). Присутствие ионов Ni^{3+}
ыло подтверждено Сэлвудом числом эквивалентов H_2 при восстановлении
анесенных катализаторов. Единственное замечание, которое можно было
ы сдалать, это то, что ионы Ni^{3+} могли образоваться при получении нане-
енных катализаторов путем термического разложения нитрата Ni из-за
кисления окислами азота. Но опыты Сэлвуда с попеременным окислением
восстановлением и измерением μ это возражение снимают. Таким обра-
ом, валентная индукция весьма вероятна и в нашем случае: в пользу
того говорит то, что все условия для ее возникновения в наших катализа-
орах имеются.

Валентная индукция, заключающаяся в имитации структуры носите-
ія, может проявляться [10] лишь при условиях: а) изоморфизма носителя
второго компонента катализатора; б) диамагнетизма носителя; в) бли-
ости катионов по размерам. Рассмотрим, как выполняются эти условия в
лучае исследованных нами катализаторов. Особую важность при этом
риобретают результаты рентгеновского фазового анализа [2], показавше-
о, что катализаторы до 50 мол. % NiO однофазны, и что изменение
араметра решетки с концентрацией NiO показывает, что эта фаза — рас-
твор $NiAl_2O_4$ в γ-Al_2O_3, т. е. что это раствор изоморфных веществ.
Следовательно, первое условие выполняется, как и второе: γ-Al_2O_3 являет-
ся диамагнетиком. Третье условие — равенство или близость катионов по
размерам — для иона Ni^{3+} также выполняется. Известно [11], что ионный
радиус Al^{3+} = 0,57 Å, а Ni^{2+} = 0,74Å. Непосредственные данные для Ni^{3+}
пока отсутствуют, но здесь вполне уместна аналогия между Co^{2+}
(r = 0,78 Å) и Co^{3+} (r = 0,64 Å) и Ni^{2+} и Ni^{3+}, из которой вытекает,
что радиус Ni^{3+} должен иметь величину порядка 0,6 Å.

Важно отметить, что валентная индукция в случае наших совместно
осажденных катализаторов проявилась в значительно более широком ин-
тервале концентраций (до NiO, порядка 30 мол. %), чем в случае нанесен-
ных катализаторов. Это, по-видимому, является следствием того, что в
нашем случае имеет место образование объемной шпинельной структуры,
тогда как у Хилла и Сэлвуда эта структура в силу самого метода приготов-
ления была возможна лишь как поверхностная из-за характера распреде-
ления NiO. Мы полагаем, что именно этим обуславливалось то, что валент-
ная индукция в их работе [5] проявлялась только в области весьма низких
концентраций Ni. Таким образом, кажется вполне вероятным, что причи-
ной валентной индукции в системе NiO — Al_2O_3 является образование
шпинели, причем не исключается локальное образование $NiNi_2O_4$.

Аномальные величины μ показывают, кроме того, что в наших катали-
заторах расстояния Ni — Ni были до известного предела концентраций
NiO бóльшими, чем в чистой NiO. Падение μ с ростом содержания NiO
объясняется естественным образом чисто концентрационным фактором —
влияние носителя ослабляется с убыванием его концентрации. Кроме того,
с увеличением содержания NiO взаимное расположение Ni^{2+} (т. е. его рас-
пределение в катализаторе) становится все более и более благоприятным
для обмена между ними и для образования межкатионной ковалентной
связи за счет их неспаренных электронов.

Минимум в зависимости μ от состава при 14 мол. % NiO, вероятно, объ-
ясняется максимумом обменного взаимодействия Ni^{2+} — Ni^{3+}, на что ука-
зывает максимум константы Вейса Δ при этой концентрации. Падение Δ
с дальнейшим ростом концентрации NiO зависит от того, что при NiO до

50 мол.% имеется твердый раствор шпинельной структуры, а фаза NiO отсутствует, что подтверждено рентгенографически. Кроме того, возможно уменьшение концентрации ионов Ni^{3+} (а следовательно и их обмена с Ni^{2+}), а также то, что в шпинельной структуре парамагнитное окружение Ni мало, т. е. что Z в выражении $\Delta = -2IZS(S+1)/3k$ оказывается малым. Увеличение же Δ после 40 мол. % NiO связано с началом появления фазы свободной NiO в катализаторах: в кристаллах NiO парамагнитное окружение Ni велико и по мере накопления этой фазы Δ возрастает. Несколько иной ход изменений μ и Δ для катализаторов, прокаленных при 750° (при сохранении их общего характера с изменениями для катализаторов, прокаленных при 400 и 600°), скорее всего можно объяснить упорядочением структуры шпинели при более высокой температуре.

Мы полагаем, что все изложенное выше позволяет констатировать хорошую корреляцию данных магнитных измерений и рентгенографического определения фазового состава и структуры катализаторов. Что касается соотношений в изменении активности [1] и магнитных свойств, то на связь между ними указывает то, что максимум удельной активности реакции дегидратации i-C_3H_7OH на исследованных катализаторах падает на область 5—15 мол.% NiO, т. е. именно на экстремальную по магнитным свойствам область, метастабильность которой вытекает из резких изменений свойств при сравнительно малых изменениях состава.

ВЫВОДЫ

При магнитном исследовании совместно осажденных NiO — Al_2O_3-катализаторов с содержанием до 59 мол.% NiO, подвергавшихся термической обработке при 400, 600 и 750°, определены χ, μ и Δ и установлено, что:

1. В отличие от нанесенных [3] катализаторов совместно осажденные катализаторы подчиняются закону Кюри во всем указанном интервале концентраций с положительными значениями константы Вейса Δ.

2. Валентная индукция [10], т. е. образование ионов Ni^{3+} под влиянием носителя, имеет место при концентрациях NiO до 30 мол.%.

3. Изменения магнитного момента μ и константы Вейса Δ подтверждают образование в катализаторах шпинели $NiAl_2O_4$ и ее твердого раствора в Al_2O_3.

Установлена хорошая корреляция магнетохимических данных с результатами измерения активности [1] и рентгенографического определения структуры [2]. Показано, что оптимальному для дегидратирующей активности составу исследованных катализаторов соответствует экстремальная область на графиках магнитные свойства — состав.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 814.
2. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов и Л. Д. Кретапова, Изв. АН СССР, От. хим. н. 1958. 924.
3. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2522 (1949).
4. W. O. Milligan, J. T. Richardson, J. Phys. Chem. 59, 831 (1955).
5. J. T. Richardson, W. O. Milligan, Phys. Rev. 102, № 5 (1956).
6. E. Wedekind Z. angew. Chem. 41, 771 (1928).
7. H. R. Nettelton, S. Sugden, Proc. Roy. Soc. 173A, 313 (1939).
8. N. F. Mott. Proc. Phys. Soc. 62, № 355A (1949).
9. R. R. Heikes, Phys. Rev. 99, № 4 (1955).
10. П. В. Сэлвуд, в сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования», ИЛ, М., 1955, стр. 423 и сл.
11. Н. В. Белов и Г. Б. Бокий, в сб. «Первое совещание по кристаллохимии», Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 24 и прилож. 1.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

А. Е. АРБУЗОВ и Н. А. РАЗУМОВА

ОБ ЭФИРАХ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Свойством, наиболее отличающим смешанные алкил- и арилциклические эфиры фосфористой кислоты от аналогичных эфиров с открытой цепью, яляется различное их поведение при перегруппировке. Известно, что эфиры с трехвалентным фосфором с открытой цепью под влиянием галоидных алкилов, а также и других соединений с подвижным галоидом переходят в эфиры фосфиновых кислот [1].

Циклические эфиры фосфористой кислоты в тех же условиях, как это установлено Арбузовым с Зороастровой, Ризположенским и Азановской [2—5], ведут себя часто иначе. Некоторые из них дают при указанных выше условиях эфиры фосфиновых кислот (соединения с нераскрытым циклом), например:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \quad\;\; R \\ | \qquad\quad \diagdown \;\; \diagup \\ | \qquad\qquad P \\ | \qquad\quad \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ CH_2 - O \quad\;\; O \end{array}$$

Другие дают галоидоэфиры фосфиновых кислот (с раскрытым циклом), например:

$$Hal - CH_2 - CH_2 - O - \overset{R}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}} - OR$$

Таким ооразом, циклические эфиры могут реагировать двояко, причем такое различное поведение наблюдалось у эфиров, весьма близких между собой по своему составу. Так, метиловый и бензиловый эфиры метоксипропиленгликольфосфористой кислоты при действии бромистого ацетила перегруппировываются в эфиры соответствующих фосфиновых кислот с закрытым циклом, а этиловый, пропиловый, фениловый эфиры в тех же условиях — в галоидоэфиры фосфиновых кислот с раскрытым циклом [6].

Такая же картина наблюдается при действии бромистого бензила на аллиловый и бензиловый эфиры этиленгликольфосфористой кислоты. Первый из них дает продукт с раскрытым циклом, а второй с закрытым циклом [7,8]. Подобных примеров для эфиров с пятичленным циклом можно найти и в ряде других случаев.

Попытки объяснить различное поведение циклических эфиров при перегруппировке, сделанные Ризположенским [6] и Азановской [7], не дают ясного и удовлетворительного ответа. Поэтому дальнейшее изучение перегруппировки циклических эфиров представляет значительный интерес. Для этой цели нами, кроме эфиров, впервые полученных Лукасом с сотрудниками [8], был синтезирован также ряд неизвестных циклических эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты, описанных в предыдущей статье [9].

Первоначально для проведения перегруппировки нами были взяты соединения с подвижным галоидом — йодистые алкилы. Реакция между

эфирами пропиленгликольфосфористой кислоты и йодистыми алкилами проводилась в запаянных трубках при нагревании в интервале между 100—150°, как это принято для подобных случаев. Проведенные опыты оказались интересны в том отношении, что продукты, получаемые при этих опытах, не удается перегнать, так как при достижении температуры в бане 100—120° при давлении от 15 до 1 *мм* неизменно наступает быстрое разложение и содержимое колбы густо окрашивается йодом. В некоторых случаях продукт после отгонки растворителя, после недолгого стояния, самопроизвольно, иногда взрывообразно, разлагается.

Ввиду только что сказанного в последующих опытах перегруппировка изучалась с бромистыми и хлористыми алкилами. Первые опыты по перегруппировке были проведены при относительно высоких температурах (100° и выше) с метиловым, этиловым, н. пропиловым и н. бутиловым эфирами пропиленгликольфосфористой кислоты и соответствующими галоидными алкилами — бромистым метилом, этилом, первичными н. пропилом и н. бутилом. С бромистым метилом при 100° и бромистым н. бутилом при 150—165° в результате опытов были получены продукты изомеризации с сохранением циклической группировки, т. е.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad | \\ CH_2-O \end{array}\!\!>P(=O)-CH_3 \quad \text{и} \quad \begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad | \\ CH_2-O \end{array}\!\!>P(=O)-C_4H_9\text{-}n$$

С бромистым этилом и бромистым н. пропилом, наоборот, удалось выделить продукты только с ракрытым циклом, которым мы условно даем такое строение:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O-P(=O)(C_2H_5)-OC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2Br \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{l} CH_3-CH-O-P(=O)(C_3H_7\text{-}n)-OC_3H_7\text{-}n \\ \quad | \\ \quad CH_2Br \end{array}$$

Таким образом, первая серия опытов привела к результатам, когда близкие по своему составу и строению одного и того же ряда эфиры дают различные продукты: одни — с сохранением циклической группировки, другие — с раскрытым циклом. Подобные явления наблюдались одним из нас в более ранних работах [2—5].

Несколько неожиданные результаты дали опыты при действии хлористого бензила на этиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты, когда были получены два продукта с закрытым и раскрытым циклами:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad | \\ CH_2-O \end{array}\!\!>POC_2H_5 + C_6H_5CH_2Cl \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad | \\ CH_2-O \end{array}\!\!>P(=O)-CH_2C_6H_5 \\ \searrow \begin{array}{l} CH_3-CH-O-P(=O)(CH_2C_6H_5)-OC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2Cl \end{array} \end{array}$$

Для выяснения причины столь различного течения реакции нами был поставлен ряд дополнительных опытов, которые показали, что существенным фактором, влияющим на конечный результат изучаемых реакций, является температура опыта. Определенно выяснилось, что при более низких температурах получаются преимущественно продукты с раскрытым циклом, при более высокой — с сохранением цикла, что хорошо видно на при-

мерах, приведенных в табл. 1. Надо заметить, что выходы продуктов обычно очень низки, откуда следует, что изучаемые реакции осложняются побочными процессами. Интересно отметить, что сравнительно гладко и полно происходит изомеризация при действии йодистых алкилов метилового и этилового эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, что, несомненно, говорит о том, что изомеризация происходит в этих случаях, не затрагивая циклической группировки эфиров [10].

Для решения вопроса, могут ли быть продукты присоединения галоидных алкилов с раскрытым циклом промежуточными продуктами при процессах изомеризации или перегруппировки алкилциклических эфиров фосфористой кислоты, были поставлены специальные опыты. Для этой цели были получены в чистом виде два галоидоэфира с раскрытыми циклами как продукты действия бромистого метила и бромистого этила соответственно на метиловый и этиловый эфиры пропиленгликольфосфористой

Таблица 1

№ по пор.	Взятый эфир	Взятый галоидный алкил	Продолжительность нагревания	Температура в °С	Полученные продукты
1	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_2H_5$	C_2H_5Br	7 час	125	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2Br\end{matrix}\!\!-P(=O)(C_2H_5)(OC_2H_5)$
2	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_2H_5$	C_2H_5Br	7 час	140—150	1 $\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2Br\end{matrix}\!\!-P(=O)(C_2H_5)(OC_2H_5)$ 2 $\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P(C_2H_5)\!=\!O$
3	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OC_2H_5$	C_2H_5Br	2 ч. 45 мин.	150—160	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P(C_2H_5)\!=\!O$
4	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OCH_3$	CH_3Br	10 час	40—45	1 $\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2Br\end{matrix}\!\!-P(=O)(CH_3)(OCH_3)$ 2 $\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P(CH_3)\!=\!O$
5	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P-OCH_3$	CH_3Br	4 часа	100	$\begin{matrix}CH_3-CH-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>P(CH_3)\!=\!O$

кислоты и нагреты затем в запаянных трубках. Галоидометиловый эфир нагрет при 100°, а галоидоэтиловый при 150°. В результате фракционированной разгонки продуктов реакции были выделены в небольшом количестве пропиленгликолевые эфиры метил- и этилфосфиновой кислоты (табл. 2).

Из этих опытов можно сделать вывод, что галоидоэфиры могут, при известных условиях, быть промежуточными продуктами процессов изомеризации алкилциклических эфиров фосфористой кислоты. Далее поставленными опытами действия соответствующих галоидных алкилов на изомеризованные циклические эфиры показано, что обратной реакции не происходит и взятые вещества возвращаются в неизменном виде. Избыток

взятого в реакцию галоидного алкила, по-видимому, повышает выход изомеризованных эфиров с раскрытым циклом.

Исследование описанных процессов чрезвычайно затрудняется тем обстоятельством, что взятые галоидоэфиры и образующиеся при отщеплении галоидного алкила соответствующие циклические эфиры алкилфосфиновых кислот имеют очень близкие точки кипения, несмотря на значительную разницу в молекулярном весе, если принимать для циклических эфиров мономерную форму; так, например, метиловый галоидоэфир кипит при 133,5—135° (13 *мм*), а эфир пропиленгликольметилфосфиновой кислоты — при 140—142° (13 *мм*).

Таблица 2

№ по пор.	Взятый галоидоэфир	Полученные продукты
1	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(CH_3)(OCH_3)$	$CH_3-CH-O-P(=O)(CH_3)$, CH_2-O (цикл) $+CH_3Br$
2	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(C_2H_5)(OC_2H_5)$	$CH_3-CH-O-P(=O)(C_2H_5)$, CH_2-O (цикл) $+C_2H_5Br$

Таблица 3

Галоидоэфиры алкилфосфиновых кислот

№ по пор.	Полученные продукты	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR* вычислено	*MR* найдено
1	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(CH_3)(OCH_3)$	133,5—135 (13)	1,4130	1,4535	43,93	44,19
2	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(C_2H_5)(OC_2H_5)$	134,5—135,5 (14)	1,3184	1,4558	53,17	53,38
3	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(C_3H_7\text{-}n)(OC_3H_7\text{-}n)$	121 (1)	1,2182	1,4529	62,40	63,70
4	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(C_3H_7\text{-}i)(OC_3H_7\text{-}i)$	125—127 (6)	1,2490	1,4545	62,40	62,26
5	$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(C_2H_5)(OC_6H_5)$	137 (0,07)	1,3641	1,5188	68,21	68,24
6	$CH_3-CH(CH_2Cl)-O-P(=O)(CH_2C_6H_5)(OC_2H_5)$	148—150 (1)	1,1775	1,5044	70,12	69,62

Синтезированные нами галоидоэфиры алкилфосфиновых кислот и циклические эфиры алкилфосфиновых кислот и их константы приведены в табл. 3 и 4.

Следует заметить, что образующиеся с разрывом цикла галоидоэфиры

могут иметь две структуры: первая, когда галоид стоит в первичном положении, вторая — во вторичном положении. Попытки определить место разрыва методом замещения галоида на этоксильную группу и последующим омылением продуктов пока определенных результатов не дали, все же проведенные нами опыты скорее говорят за разрыв кольца у первичного углерода. В соответствии со сказанным все формулы галоидоэфиров условно изображены с раскрытием цикла у первичного углеродного атома.

Таблица 4

Циклические эфиры алкилфосфиновых кислот

№ по пор.	Полученные продукты	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт.ст.)	Т. пл. в °C	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR*	
						вычислено	найдено
1	CH_3-CH-O, CH_2-O > $P(CH_3)=O$	140,5—142 (13)	—	1,2389	1,4415	29,34	29,02
2	CH_3-CH-O, CH_2-O > $P(C_2H_5)=O$	143,5—144,5 (12)	—	1,1[illegible]41	1,4444	33,40	33,90
3	CH_3-CH-O, CH_2-O > $P(C_4H_9\text{-}n)=O$	121,5—123 (0,22)	—	1,1300	1,4482	43,19	42,34
4	CH_3-CH-O, CH_2-O > $P(CH_2C_6H_5)=O$	—	122—122,5	—	—	—	—

Заслуживает дополнительного исследования тот удивительный факт, что галоидозамещенные эфиры алкилфосфиновых кислот с раскрытым циклом кипят ниже, чем продукты отщепления галоидного алкила от них, например:

$$CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(CH_3)(=O)OCH_3$$ т. пл. 133,5° (13 *мм*) (мол. в. 231)

$$CH_3-CH-O \diagdown, \; CH_2-O \diagup \; P(CH_3)=O$$ т. кип. 140,5° (13 *мм*) (мол. в. 136)

откуда следует, что продукты отщепления или ассоциированы или же имеют другое строение. Исследование в этом направлении будет продолжено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие бромистого этила на этиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты при температуре 130—135°. В стеклянную трубку было запаяно 14,7 *г* этилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 10,8 *г* бромистого этила. Трубка нагревалась 7 час. при температуре 130—135°, после чего вскрыта. После двух фракционных перегонок выделен продукт с т. кип. 133,5—134,5° (14 *мм*) в количестве 7,6 *г*, что составляет 49% от теорет.; d_0^0 1,3396; d_0^{20} 1,3184; n_D^{20} 1,4558; найдено *MR* 53,38; вычислено для $C_7H_{16}O_3PBr$ 53,17

Найдено %: P 12,76; 12,60; Br 30,67; 30,94
$C_7H_{16}O_3PBr$. Вычислено %: P 12,00; Br 30,88

Таким образом получен галоидоэфир. Эфир — бесцветная жидкость со слабым специфическим довольно приятным запахом.

Действие бромистого н. бутила на н. бутиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты. 30 *г* н. бутилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 24 *г* бромистого н. бутила нагревались 10 час. при температуре 150—165°. После нескольких фракционных разгонок выделен продукт с т. кип. 121,5—123° (0,2 *мм*) в количестве 3 *г*, что составляет 10% от теорет.; d_0^{20} 1,1300; n_D^{20} 1,4482; найдено *MR* 42,34; вычислено для $C_7H_{15}O_3P$ 43,19

Найдено %: P 17,20; 17,08
$C_7H_{15}O_3P$. Вычислено %: P 17,42

Таким образом, фракция с т. кип. 121,5—123° (0,2 *мм*) является достаточно чистым пропиленгликолевым эфиром н. бутилфосфиновой кислоты. Эфир представляет бесцветную жидкость, почти без запаха.

Действие бромистого метила на метиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты. 20 *г* метилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 14 *г* бромистого метила нагревались 4 часа при 100°. В результате трех фракционных перегонок выделена фракция с т. кип. 140,5—142° (13 *мм*) в количестве 7,5 *г*, что составляет 38% от теорет.; d_0^{20} 1,2389; n_D^{20} 1,4415; найдено *MR* 29,02; вычислено для $C_4H_9O_3P$ 29,34

Найдено %: P 22,57; 22,86
$C_4H_9O_3P$. Вычислено %: P 22,87

Таким образом, фракция с т. кип. 140,5—142° (13 *мм*) представляет пропиленгликолевый эфир метилфосфиновой кислоты — бесцветная, прозрачная жидкость, почти без запаха.

Действие хлористого бензила на этиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты. 16,1 *г* этилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 14 *г* хлористого бензила нагревались 10 час. при температуре 120—130°; объем уменьшился мало. Трубка нагревалась еще 3 часа при температуре 170°; объем сократился дополнительно. При первой фракционной разгонке в третьей фракции выпали кристаллы. Выделено 1,5 *г* кристаллического продукта. После дополнительных двух фракционных разгонок выделен жидкий продукт с т. кип. 148—150° (1 *мм*). Остаток в колбе закристаллизовался и равен 1,6 *г*. Всего кристаллического продукта получено 3,1 *г*. Перекристаллизацией из четыреххлористого углерода получены белые блестящие пластинки с т. пл. 122—122,5°. Как показывает анализ, вещество представляет пропиленгликолевый эфир бензилфосфиновой кислоты; выход 13% от теорет.

Найдено %: P 14,78; 14,83
$C_{10}H_{13}O_3P$. Вычислено %: P 14,96

Исследование фракции с т. кип. 148—150° (1 *мм*): d_0^0 1,1949; d_0^{20} 1,1775; n_D^{20} 1,5044; найдено *MR* 69,62; вычислено для $C_{12}H_8O_3PCl$ 70,12

Найдено %: P 11,10; 11,06
$C_{12}H_8O_3PCl$. Вычислено %: P 11,21

Фракция с т. кип. 148—150° (1 *мм*) является смешанным хлорэфиром бензилфосфиновой кислоты, которого получено 8,2 *г*, что составляет 30% от теорет.— мало подвижная жидкость со слабым приятным специфическим запахом.

Действие бромистого этила на этиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты при температуре 150—160°. 20,5 *г* этилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 15 *г* бромистого этила нагревались 2 ч. 45 м. при температуре 150—160°, до появления слабой желтой окраски. После трех фракционных разгонок выделен продукт с

т. кип. 101° (0,15 *мм*) в количестве 4,7 *г*, что составляет 23% от теорет.; d_0^{20} 1,1941; n_D^{20} 1,4444; найдено *MR* 32,90; вычислено для $C_5H_{11}O_3P$ 33,40

Найдено %: P 20,16; 20,25
$C_5H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 20,66

Таким образом, исследование показывает, что фракция с т. кип. 101° (0,15 *мм*) является пропиленгликолевым эфиром этилфосфиновой кислоты. Бесцветная жидкость, без запаха, растворяется в органических растворителях.

Действие бромистого этила на этиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты при температуре 140—145°. 67,8 *г* этилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 50 *г* бромистого этила нагревались в трубке 7 час. при температуре 140—145°. После нескольких фракционных разгонок выделены два продукта. Первый продукт с т. кип. 135—136,5° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4552; d_0^{20} 1,3180. Константы показывают, что полученный продукт является галоидоэфиром с раскрытым циклом. Выход продукта 28 *г*, что составляет 25% от теорет. Второй продукт выделен с т. кип. 143,5—144,5° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4450; d_0^{20} 1,1946; найдено *MR* 33,90; вычислено для $C_5H_{11}O_{13}$ 33,40

Найдено %: P 20,25
$C_5H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 20,66

Таким образом, исследуемое вещество по составу является пропиленгликолевым эфиром этилфосфиновой кислоты. Выход эфира 7 *г*, что составляет 10% от теорет.

Действие бромистого метила на метиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты при температуре 40—45°. 9,8 *г* метилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 8,5 *г* бромистого метила нагревались 10 час. при температуре 40—45°. Дополнительное нагревание при той же температуре сокращения объема не дало. Многократной фракционной перегонкой в вакууме выделены две чистые фракции; одна из фракций имеет т. кип. 133,5—135° (13 *мм*) в количестве 1,9 *г*, что составляет 11% от теорет.; d_0^{20} 1,4130; n_D^{20} 1,4535; найдено *MR* 44,19; вычислено для $C_5H_{12}O_3PBr$ 43,93

Найдено %: P 13,88; 13,79
$C_5H_{12}O_3PBr$. Вычислено %: P 13,42

Таким образом, этот продукт является бромэфиром метилфосфиновой кислоты — бесцветная жидкость со слабым характерным приятным запахом.

Вторая фракция имеет т. кип. 134—136° (11 *мм*) d_0^{20} 1,2383; n_D^{20} 1,4422. Как показывает температура кипения, удельный вес и показатель преломления, второй продукт является пропиленгликолевым эфиром метилфосфиновой кислоты.

Нагревание бромэфира

```
CH3 — CH — O       C2H5
      |       \   /
      |         P
    CH2Br      || \
               O   OC2H5
```

при температуре 140—150°. Бромэфир в количестве 14,9 *г* был запаян в трубку и нагрет 3 часа при температуре 140—150°. После нагревания жидкость окрасилась в коричневый цвет. При обыкновенном давлении отогнано 2,9 *г* жидкости с т. кип. 40—44° и n_D^{20} 1,4190, что отвечает бромистому этилу (n_D^{20} 1,4230).

Фракционная разгонка в вакууме дала три фракции: первую в количестве 1 *г*, вторую в количестве 0,6 *г* и третью — 6 *г*. Все полученные фракции слегка окрашены в желтый цвет. Третья фракция имеет

т. кип. 147—150° (18 *мм*); d_0^{20} 1,1951; n_D^{20} 1,4450. Константы соответствуют пропиленгликолевому эфиру этилфосфиновой кислоты.

Нагревание бромэфира $CH_3-CH(CH_2Br)-O-P(=O)(CH_3)(OCH_3)$ **при температуре 100°.**

Бромэфир был запаян в трубку в количестве 4,5 *г* и нагревался 3 часа при 100°. Жидкость после нагревания стала коричневой. Собранный в небольшом количестве газ оказался бромистым метилом. В результате разгонки выделено вещество в количестве 1,6 *г* с т. кип. 140—143° (14 *мм*) с константами: n_D^{20} 1,4420; d_0^{20} 1,2397, которые показывают, что фракция является пропиленгликолевым эфиром метилфосфиновой кислоты (n_D^{20} 1,4415; d_0^{20} 1,2389). Выход эфира составляет 62% от теорет.

Действие бромистого этила на этиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты. 20,5 *г* этилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 17,5 *г* бромистого этила (16% избытка) нагрето в запаянной трубке при температуре 150—160° в течение 2 ч. 45 м. После нескольких фракционных разгонок был выделен продукт с т. кип. 140—142° (11 *мм*) в количестве 5,9 *г*, что составляет 30% от теорет. Показатель преломления при 20° 1,4450. По температуре кипения и по показателю преломления видно, что это пропиленгликолевый эфир этилфосфиновой кислоты.

Действие хлористого бензила на метиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты. 20 *г* метилового эфира пропиленгликольфосфористой кислоты и 19 *г* хлористого бензила нагревались 10 час. при температуре 135—140°. После удаления хлористого метила выпали кристаллы, которые были отфильтрованы и после двух перекристаллизаций из четыреххлористого углерода имели т. пл. 122—122,5°. Проба Бельштейна на галоид дала отрицательный результат.

Найдено %: P 14,78; 14,83
$C_{10}H_{13}O_3P$. Вычислено %: P 14,96

Как показывает анализ, продукт является пропиленгликолевым эфиром бензилфосфиновой кислоты. Всего получено 10,8 *г*, что составляет 35,5% от теорет. Эфир представляет блестящие белые пластинки, которые растворяются плохо в воде, спирте, бензоле, дихлорэтане.

Действие бромистого метила (1 *мол*) на метиловый эфир пропиленгликольфосфористой кислоты (5 *мол*). 12 *г* (5 *мол*) метилового фира пропиленгликольфосфористой кислоты и 2 *г* бромистого метила (1 *мол*) нагревались 4 часа при 100°. После вскрытия трубок и фракционной разгонки выделен продукт с т. кип. 145—150° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4422. Температура кипения и показатель преломления показывают, что выделен пропиленгликолевый эфир метилфосфиновой кислоты, описанный выше. Выход 6 *г*, что составляет 50% от теорет. Таким образом, бромистый метил в данном опыте служил катализатором.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие циклических эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты с галоидными алкилами (перегруппировка Арбузова). В результате этого взаимодействия получено два типа соединений: а) циклические пропиленгликолевые эфиры алкилфосфиновых кислот и б) галоидоэфиры алкилфосфиновых кислот с раскрытым циклом.

2. В результате изучения процесса перегруппировки предложен механизм этой перегруппировки, который может быть представлен следующей схемой:

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-O \\ | \qquad\qquad \\ CH_2-O \end{array}\!\!\!\!>\!POR + R'Hal \rightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH-O \quad OR \\ | \qquad\qquad \\ CH_2-O \qquad R' \end{array}\!\!>\!P-Hal \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH-O \quad R' \\ | \qquad\qquad \\ CH_2Hal \quad O \;\; OR \end{array}\!\! P \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH-O \quad R' \\ | \qquad\qquad \\ CH_2-O \qquad O \end{array}\!\!>\!P + RHal.$$

3. Установлено, что процесс может закончиться на стадии образования галоидоэфиров алкилфосфиновых кислот в зависимости, главным образом, от температуры, при которой производился опыт.

4. Не исключается, что перегруппировка алкилциклических эфиров в некоторых случаях идет параллельно двумя путями: первый путь — по схеме, принятой для триалкильных эфиров фосфористой кислоты, и второй путь — с промежуточной стадией раскрытия цикла.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
29.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1952.
2. А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1946, 226.
3. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1948, 208.
4. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 357.
5. А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1949, 473.
6. Н. И. Ризположенский, Диссертация, КХТИ, Казань, 1950.
7. А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 544.
8. H. J. Lucas, F. Mitchell, C. Scully, J. Amer. Chem. soc. 72, 5491, 5779 (1950).
9. А. Е. Арбузов и Н. А. Разумова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 187.
10. А. Е. Арбузов и Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1940, 529.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

М. И. КАБАЧНИК, Т. Я. МЕДВЕДЬ, Г. К. КОЗЛОВА, В. С. БАЛАБУХА, М. М. СЕНЯВИН и Л. И. ТИХОНОВА

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

За последние годы были открыты высокоактивные комплексообразователи в ряду бисаминокарбоновых кислот [1]. В этой связи представлялось интересным исследовать комплексообразующие свойства некоторых α-аминоалкилфосфиновых кислот и их производных, синтез и изучение которых были предметом наших исследований последних лет [2]. Литературные данные по комплексообразующим свойствам аминоалкилфосфиновых кислот немногочисленны. В 1949 г. Шварценбах, Аккерман и Рукштул [3] синтезировали β-аминоэтилфосфиново-N-диуксусную, аминометилфосфиново-N-диуксусную и N-метиламинометилфосфиново-N-диуксусную кислоты. Сравнив их свойства с соответствующими аминокарбоновыми и аминосульфоновыми кислотами, автор нашел, что фосфиновые кислоты являются наиболее сильными комплексообразователями. Позднее появились патентные заявки Берсвороза [4] и Сьютера [5] на получение этилендиаминобис-, этилендиаминотетраметилфосфиновой и никотиниламинометилфосфиновой кислот. В 1956 г. Уестербек и Мартелл [6] опубликовали данные по константам диссоциации этилендиаминотетраметилфосфиновой кислоты. Как Шварценбах, так и последующие авторы получали описанные ими вещества конденсацией этилендиамина с хлорметилфосфиновой кислотой в присутствии избытка щелочи. Образующиеся при этом кислоты были в большинстве случаев получены в виде сиропов; выходы и анализы этих веществ не приводятся.

Мы испытали комплексообразующие свойства некоторых аминоалкилфосфиновых кислот, полученных нами ранее, а также специально синтезировали и исследовали некоторые этилендиаминобисфосфиновые кислоты. Последние были получены реакцией альдегидов или кетонов с этилендиамином и диалкилфосфитами:

$$R_2C{=}O + H_2NCH_2CH_2NH_2 + (R'O)_2P(O)H \rightarrow$$

$$\rightarrow (R'O)_2P(O){-}CR_2{-}HNCH_2{-}CH_2NH{-}CR_2{-}P(O)(OR')_2 + 2H_2O.$$

Образующиеся эфиры этилендиаминобисфосфиновых кислот были омылены действием соляной кислоты в соответствующие свободные кислоты. В качестве карбонильной компоненты были взяты ацетон, метилэтилкетон, пропионовый альдегид и бензальдегид. Эфиры этилендиаминобисфос-

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Температура плавления в °C (с разлож.)	C%		H%		P%		N%		H_2O%		Выход в % на этилендиамин
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$[(CH_3O)_2P(=O)-C(CH_3)_2-NHCH_2]_2$	96—97	39,6 39,8	40,0	8,3 8,3	8,4	17,3 17,2	17,2	8,2 8,0	7,8			43
2	$(CH_3O)_2P(=O)-C(CH)(CH_3)-NHCH_2]_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	164—165	35,2 35,4	35,2	4,6 4,6	4,4			14,2 14,2	13,7			
3	$[(C_2H_5O)_2P(=O)-C(CH_3)_2-NHCH_2]_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	151	38,5 38,3	38,4	5,1 5,1	5,1	7,1 7,1	7,1	12,8 12,6	12,8			61
4	$[(C_2H_5O)_2P(=O)-C(C_2H_5)(CH_3)-NHCH_2]_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	125—126	39,7 39,8	39,9	5,4 5,4	5,4			12,5 12,5	12,4			40
5	$[(C_2H_5O)_2-P(=O)-C(C_2H_5)(H)-NHCH_2]_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	154	38,5 38,7	38,4	5,1 5,0	5,1			13,4 13,3	12,8			29

Таблица 1 (продолжение)

№ по пор.	Формула вещества	Температура плавления в °C (с разлож.)	C%		H%		P%		N%		H_2O%		Выход в % на этилендиамин
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
6	$[(C_2H_5O)_2P(O)-CH(C_6H_5)-NHCH_2]_2\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	193—194	44,0 44,1	44,5	4,5 4,6	4,6	6,1 5,9	6,4	11,1 11,3	11,5			47
7	$[(HO)_2P(O)-C(CH_3)_2-NHCH_2]_2\cdot 2H_2O$	230—231	28,0 28,2	28,2	8,1 8,0	7,7	18,1 18,3	18,2	8,4 8,4	8,2	10,6	10,4	25
8	$[(HO)_2P(O)-CH(C_2H_5)-NHCH_2]_2\cdot 2H_2O$	240	28,0 28,1	28,2	7,7 7,7	7,7	18,0 18,0	18,2	8,1 8,1	8,2	10,2	10,4	21
9	$[(HO)_2P(O)-CH(C_6H_5)-NHCH_2]_2\cdot 2,5H_2O$	236	43,0 43,2	43,1	6,0 6,0	6,1	13,9 14,0	13,9	6,3 6,3	6,3	10,3	10,1	17,5

финовых кислот были охарактеризованы в виде пикратов. В свободном состоянии был выделен лишь метиловый эфир этилендиаминобисизопропилфосфиновой кислоты. Свободные кислоты являются бесцветными кристаллическими высокоплавкими веществами, трудно растворимыми в воде, не растворимыми в органических растворителях и хорошо растворимыми в разбавленных кислотах и щелочах. Характеристика полученных веществ приведена в табл. 1.

Комплексообразующая способность аминоалкилфосфиновых кислот проверялась хроматографическим методом, описанным в работе Сенявина и Тихоновой [7]. Активность комплексообразователя характеризовалась общим объемом фильтрата (V_{max}), вытекающим из колонки катионита с сорбированными на ней ионами элемента, с начала промывания и до достижения максимума концентрации вымываемого элемента в фильтрате. Величина V_{max} (при прочих равных условиях) зависит от степени устойчивости комплексных соединений и тем меньше, чем выше последняя. Для эксперимента были взяты ионы редкоземельных элементов иттербия или иттрия, содержащие изотопы Yb^{175} или Y^{91}.

Таблица 2

V_{max} (в *мл*) кривой вымывания Yb и Y (колонка катионита КУ-2)

№ по пор.	Наименование кислот	Концентрация кислот	
		0,05 *мол/л*	0,003 *мол/л*
1	Этилендиаминобисизопропилфосфиновая	<0,25	>25*
2	Этилендиаминобиспропилфосфиновая	<0,25	>25*
3	Этилендиаминобисбензилфосфиновая	<0,25	>25*
4	α-Аминоизопропилфосфиновая	1,1	>25
5	Оксибензилфосфиновая	1,9	>25
6	N-Диметиламиноизопропилфосфиновая	6,4	>25
7	α-Аминоизобутилфосфиновая	12	>25
8	N-Триметиламинометилфосфиновая	>25	>25
9	α-Аминоизопропилфенилфосфиновая	>25	>25
10	Аминобензилфосфиновая	>25	>25
11	Аминометилфосфиновая	>25	>25
12	Этиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты	>25	>25
13	Этиловый эфир оксибензилфосфиновой кислоты	>25	>25
14	Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты	>25	>25
15	Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-оксипиперидил-4-фосфиновой кислоты	>25	>25

* 0,006 *М* раствор кислот № 1, 2, 3 вымывает Y с $V_{max} \approx 1{,}8$ *мл*.

В табл. 2 представлены результаты испытания некоторых аминоалкилфосфиновых кислот.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что группа этилендиаминобисфосфиновых кислот (№ 1, 2, 3) образует устойчивые комплексные соединения с иттербием и иттрием. Аминоалкилфосфиновые кислоты № 4, 5, 6 и 7 образуют менее устойчивые комплексные соединения с ионами этих элементов. Остальные вещества, приведенные в таблице, образуют малоустойчивые комплексные соединения или вовсе не образуют их.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пикрат этилового эфира этилендиаминобисизопропилфосфиновой кислоты. К смеси из 13,8 *г* (0,1 *мол*) свежеперегнанного диэтилфосфита и 3 *г* (0,05 *мол*) этилендиамина было прибавлено по каплям при перемешива-

нии 5,8 *г* (0,1 *мол*) ацетона. Температура реакционной смеси при этом поднялась до 111°. Затем смесь нагревалась 15 мин. на бане при 80—85°, после чего была вылита в 7—8-кратный объем сухого эфира и энергично с ним взбалтывалась. Эфирный раствор слит с сиропообразного остатка (3 *г*) и высушен сульфатом натрия. К раствору прибавлен избыток пикриновой кислоты в эфире. Пикрат перекристаллизован из этилового спирта. Получено 27 *г* (61% от теорет.) вещества с т. пл. 151°.

Этилендиаминобисизопропилфосфиновая кислота. Опыт проводился сначала так же, как и предыдущий. После экстракции реакционной смеси эфиром, эфир был удален, а к остатку прибавлено 80 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор кипятился с обратным холодильником 7 час., и затем соляная кислота отгонялась в вакууме до постоянного веса. При прибавлении к остатку избытка воды образовался осадок; он отфильтрован и перекристаллизован из разбавленной соляной кислоты. Получено 4,2 *г* (25% от теорет.) бесцветного кристаллического вещества. Кристаллизуется с двумя молекулами воды; т. пл. 230—231°; трудно растворимо в горячей воде, не растворимо в органических растворителях, хорошо растворяется в разбавленных водных кислотах и щелочах.

Метиловый эфир этилендиаминобисизопропилфосфиновой кислоты и его пикрат. Был получен из 11 *г* (0,1 *мол*) диметилфосфита, 3 *г* (0,05 *мол*) этилендиамина в 25 *мл* бензола и 5,8 *г* (0,1 *мол*) ацетона в 5 *мл* бензола, аналогично опыту с диэтилфосфитом. После окончания реакции образовалось два слоя: верхний — бензольный слой — был отделен, нижний — промыт бензолом. Бензольные растворы соединены и высушены сульфатом натрия. После отгонки бензола остаток закристаллизовался; вес вещества 8,0 *г* (43% от теорет.). После перекристаллизации из смеси бензола и петролейного эфира т. пл. 96—97°. Пикрат перекристаллизован из 80%-ного этилового спирта; т. пл. 164—165°.

6,3 *г* метилового эфира этилендиаминбисизопропилфосфиновой кислоты дважды упаривались с 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) на кипящей водяной бане. После удаления соляной кислоты к остатку была прибавлена вода до появления кристаллов. После перекристаллизации получено 3,6 *г* вещества с т. пл. 230—231°.

Пикрат этилового эфира этилендиаминобисизобутилфосфиновой кислоты. Был получен из 13,8 *г* (0,1 *мол*) диэтилфосфита, 3,0 *г* (0,05 *мол*) этилендиамина и 7,2 *г* метилэтилкетона так же, как это было описано в первом опыте. После перекристаллизации из этилового спирта получено вещество с т. пл. 125—126°, 18 *г* (выход 40%). При омылении этилового эфира этилендиаминбисизобутилфосфиновой кислоты соляной кислотой был получен сироп, который не удалось закристаллизовать.

Пикрат этилового эфира этилендиаминобиспропилфосфиновой кислоты. Получен из 6,9 *г* (0,05 *мол*) диэтилфосфита, 1, 5 *г* (0,025 *мол*) этилендиамина и 2,9 *г* (0,05 *мол*) пропионового альдегида. После кристаллизации из этилового спирта получено 6,3 *г* (29% от теорет.) пикрата с т. пл. 156°.

Этилендиаминобиспропилфосфиновая кислота. Получена из 13,8 *г* (0,1 *мол*) диэтилфосфита, 3 *г* (0,05 *мол*) этилендиамина и 5,8 *г* (0,1 *мол*) пропионового альдегида. После омыления продукта реакции соляной кислотой и перекристаллизации из соляной кислоты получено бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 240°, 1,8 *г* (21% от теорет.).

Пикрат этилового эфира этилендиаминобисбензилфосфиновой кислоты. Получен из 11,5 *г* (0,08 *мол*) диэтилфосфита, 2,5 *г* (0,04 *мол*) этилендиамина и 8,8 *г* (0,08 *мол*) бензальдегида. После кристаллизации из этилового спирта получено 18 *г* (47% от теорет.) пикрата с т. пл. 193—194°.

Этилендиаминобисбензилфосфиновая кислота. Получена из 11,5 *г* (0,08 *мол*) диэтилфосфита, 2,5 *г* (0,04 *мол*) этилендиамина и 8,8 *г* (0,08 *мол*) бензальдегида так же, как во втором опыте. После омыления и кристаллизации из соляной кислоты выделено 3,14 *г* (17,5% от теорет.) бесцветных игл с т. пл. 236°; кристаллизуются с 2,5 молекулами воды.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при реакции этилендиамина с диалкилфосфитами и альдегидами или кетонами имеет место образование эфиров этилендиаминобисалкилфосфиновых кислот, омылением которых могут быть получены свободные кислоты.

2. Хроматографическим методом испытана комплексообразующая способность полученных этилендиаминобисалкилфосфиновых кислот, а также некоторых других аминоалкилфосфиновых кислот, синтезированных ранее. Найдено, что этилендиаминобисалкилфосфиновые кислоты образуют устойчивые комплексные соединения с иттербием и иттрием.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Martell, M. Calwin, Chemistry of the Metal chelate compounds, New York, 1953.
2. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 868; Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 314, 1024.
3. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstbul, Helv. chim. acta 32, 1175 (1949).
4. F. C. Bersworth, Ам. пат. 2599807 (1.VI.1950); Chem. Zbl. 2520 (1953).
5. H. Suter, Авст. пат. 171706 (25.6.1952); Chem. Zbl. 741 (1953).
6. J. J. Westerbach, A. E. Martell, Nature, 178, 321 (1956).
7. М. М. Сенявин и Л. И. Тихонова, Ж. неорган. химии 1, 12, 2772 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

К. А. АНДРИАНОВ и А. А. ЖДАНОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛОВ С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кремнеорганические соединения, содержащие гидроксильную группу, связанную с атомом кремния, отличаются высокой реакционной способностью к элементам, способным к положительной поляризации или к образованию положительных ионов. Так, например, триэтилсиланол отличается значительно более высокой реакционной способностью по отношению к металлическому натрию, чем его органический аналог — третичный гептиловый спирт [1]. В наших предыдущих работах [2, 3], а также в работах других исследователей [4] было показано, что триэтилсиланол способен реагировать с алюминием с образованием триэтилсиланолята алюминия и выделением водорода. Высокая реакционная способность гидроксилсодержащих кремнеорганических соединений по отношению к металлам объясняется тем, что атом кремния в этих соединениях обладает четко выраженной положительной поляризацией, что, в свою очередь, обуславливает большую подвижность атома водорода гидроксильной группы, связанной с атомом кремния.

Для нас представляло интерес исследовать реакционную способность по отношению к металлам некоторых полимерных кремнеорганических соединений, содержащих гидроксильные группы у атома кремния. Как известно, полимерные гидроксилсодержащие кремнеорганические соединения обладают способностью конденсироваться при нагревании с образованием продуктов более высокой степени полимеризации. Если реакцию конденсации кремнеорганических соединений проводить в присутствии металлов, то гидроксильные группы полимера могут реагировать в двух направлениях. Если скорость реакции межмолекулярной конденсации гидроксильных групп превышает скорость реакции взаимодействия металла с гидроксильной группой, процесс будет направлен преимущественно в сторону образования чисто кремнеорганического полимера. При обратном соотношении скоростей реакций в результате течения процесса должен образовываться полимер, содержащий металлосилоксановые связи в молекуле. Таким образом, реакционная способность гидроксилсодержащих кремнеорганических соединений с металлами будет определяться спецификой соединения и устойчивостью гидроксильных групп в реакции межмолекулярной конденсации. Следует ожидать, что кремнеорганические соединения, содержащие более одной группы у атома кремния, будут проявлять малую реакционную способность по отношению к металлам, так как такие вещества легко конденсируются с образованием полимеров, практически не содержащих гидроксильных групп. Если же для реакции будут взяты соединения, которые содержат у атома кремния не более одной гидроксильной группы, такие соединения будут сравнительно легко реагировать с металлами с образованием полиорганометаллосилоксанов. Направленность процесса будет также определять условия реакции, присутствие или отсутствие катализаторов, ускоряющих ту или иную реакцию.

Наши исследования показали, что диэтилсиландиол практически не реагирует с металлическим алюминием и подвергается в основном реак-

ции межмолекулярной конденсации с образованием полидиэтилсилоксанов. 1,3-Диокситетраэтилдисилоксан легко реагирует с алюминием и магнием с образованием полиэтилметаллосилоксанов. Полифенилсилоксаны, содержащие небольшое количество гидроксильных групп, оказались относительно более реакционноспособными по отношению к алюминию, чем диэтилсиландиол. Данные, приведенные в табл. 1, характеризуют среднюю реакционную способность гидроксилосодержащих кремнеорганических соединений по отношению к различным металлам.

Таблица 1

№ по пор.	Вещество	Металл	Количество прореагировавших OH-групп от общего числа OH-групп в %
1	$(C_2H_5)_3SiOH$	Al	88,0
2	$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	Al	1,2
3	$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	Na	66,4
4	$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	Mg	62,7
5	$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH$	Al	58,2
6	Полифенилсилоксан	Na	88,2
7	»	Na	71,3
8	»	Al	9,0
9	»	Al	5,5

Приведенные в табл. 1 данные позволяют выразить процесс взаимодействия 1,3-диокситетраэтилдисилоксана с металлами следующими приближенными схемами реакций:

$$HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH + 2Na \rightarrow NaOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2ONa + H_2;$$

$$2HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH + 2Na \rightarrow NaOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH + H_2;$$

$$3HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH + 2Mg \rightarrow$$

$$\rightarrow HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OMgOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OMgOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH + 2H_2;$$

$$6HOSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH + 2Al \rightarrow Al[OSi(C_2H_5)_2OSi(C_2H_5)_2OH]_3 + 3H_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтилсиландиол был синтезирован по методу, предложенному Лезновым с сотрудниками, путем гидролиза диэтилдиацетоксисилана. После перекристаллизации из смеси эфира с бензолом (2 : 1) продукт имел т. пл. 95,5°.

1,3-Диокситетраэтилдисилоксан был получен при гидролизе диэтилэтоксисилана по следующей методике: 210 *г* (1,19 *мол*) свежеперегнанного диэтилдиэтоксисилана (т. кип. 156—157°), 210 *г* воды и капля 15%-ной HCl нагревались в течение 4 час. при 75—90°. После окончания гидролиза водный слой был отделен, органический слой был тщательно промыт водой и высушен поташом. Высушенный продукт нагревался под вакуумом при 70° в течение 3 час., а затем был высушен в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$ до постоянного веса. Всего было получено 116 *г* продукта (88% от теорет).

Найдено %: OH 15,8 (по Чугаеву — Церевитинову); *M* (криоскопически в бензоле) 215

$C_8H_{22}O_3Si_2$. Вычислено %: OH 15,3; *M* 222

Полифенилсилоксановые смолы. В смесь 424 *г* воды и 212 *г* дибутилового эфира при интенсивном перемешивании и охлаждении было введено 212 *г* (1 *мол*) фенилтрихлорсилана, растворенного в 212 *г* толуола. По окончании введения водный слой был отделен, органический слой бы промыт водой до нейтральной реакции, высушен сульфатом натрия и отфиль-

трован. От высушенного органического слоя был отогнан растворитель до температуры 70° при остаточном давлении 20 *мм*. Для окончательного удаления остатков растворителя смола высушивалась в вакуум-сушилке при 100° (10 *мм*) до постоянного веса. Было получено 117 *г* смолы (91% от теорет.).

Найдено %: Si 20,0; OH 7,6

Второй образец полифенилсилоксановой смолы был получен гидролизом фенилтриэтоксисилана водным раствором соляной кислоты. Смесь 240 *г* (1 *мол*) фенилтриэтоксисилана, 240 *г* толуола и 240 *г* 10%-ной соляной кислоты кипятилась в течение 1 часа, после чего водный слой был отделен, а органический слой был обработан по описанному выше способу. В результате было получено 103 *г* смолы, что соответствует выходу 80% от теорет.

Найдено %: Si 20,5; OH 5,9; OC_2H_5 4,2

Реакция металлов с кремнеорганическими соединениями. Для реакции была использована газовая бюретка с насыщенным водным раствором поваренной соли в качестве запорной жидкости. Бюретка соединялась с пробиркой, в которой проводилась реакция. В зависимости от характера вещества и взятого в реакцию металла реакцию проводили в присутствии или в отсутствие растворителя (ксилола) при различных температурах с разной длительностью нагревания. После окончания реакции пробирка охлаждалась до температуры водяной рубашки, окружающей бюретку, после чего измерялся объем выделившегося водорода, который приводился к нормальным условиям обычными способами, с поправкой на упругость пара, запирающего раствора и растворителя, если таковой присутствовал.

Диэтилсиландиол и алюминий. Реакция проводилась в отсутствие растворителя в течение 2 час. при 150°. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Навеска диэтилсиландиола в *г*	Объем H_2 (при норм. услов.) в *мл*	Количество прореагировавших OH-групп в %
1	4,0845	8,4	1,1
2	2,0835	3,5	0,9
3	2,1104	5,9	1,5
4	2,3820	5,3	1,2

Таблица 3

№ по пор.	Навеска 1,3-диокситетраэтилдисилоксана в *г*	Объем H_2 (при норм. услов.) в *мл*	Количество прореагировавших OH-групп в %
1	0,7182	62	86,2
2	0,9864	72	72,8
3	1,0904	56	51,2
4	1,0840	68	62,6
5	1,1444	68	59,3

1,3-Диокситетраэтилдисилоксан и натрий. Реакция проводилась в присутствии ксилола (1 *мл*) при 130° в течение 1,5 часа. Металлический натрий, так же как и другие металлы, во всех остальных опытах брался в значительном избытке против теоретического количества. Результаты приведены в табл. 3.

1,3-Диокситетраэтилдисилоксан и магний. Реакция проводилась в отсутствие растворителя, при 250°, в течение 1,5 часа. Магний брался в виде тонкого свежеприготовленного порошка. Результаты опытов приведены в табл. 4.

1,3-Диокситетраэтилдисилоксан и алюминий. Реакция проводилась в отсутствие растворителя путем нагревания тонкой смеси 1,3-диокситетраэтилдисилоксана и алюминия. Температура реакции 250°; длительность 1,5 часа. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Полифенилсилоксановые смолы и металлы. Реакция проводилась в отсутствие растворителя с алюминием и в присутствии толуола с нат-

Таблица 4

№ по пор.	Навеска 1,3-диокситетра-этилдисилок-сана в г	Объем H_2 (при норм. услов.) в мл	Количество прореагиро-вавших ОН-групп в %
1	1,1040	70	63,3
2	0,9140	47	51,4
3	0,9534	66	69,2
4	1,03 0	67	64,5
5	1,0570	69	65,2

Таблица 5

№ по пор.	Навеска 1,3-диокситетра-этилдисилок-сана в г	Объем H_2 (при норм. услов.) в мл	Количество прореагиро-вавших ОН-групп в %
1	1,0500	60	57,0
2	0,9796	58	59,1
3	1,1480	51	44,3
4	1,0410	64	61,4
5	0,9242	64	69,1

рием. Температура и длительность процесса составляли в первом случае 200° и 2 часа, во втором — 100° и 2 часа. Результаты опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

№ по пор.	Тип смолы	Металл	Навеска смолы в г	Объем H_2 (при норм. услов.) в мл	Количество прореагиро-вавших ОН-групп в %
1	Э	Na	0,3146	11	90,9
2	Э	Na	0,4021	13	35,5
3	Х	Na	0,3182	11	68,8
4	Х	Na	0,3407	12	73,7
5	Э	Al	1,1 60	4,3	9,3
6	Э	Al	1,2844	4,4	8,8
7	Х	Al	0,7908	1,9	4,8
8	Х	Al	0,9491	3,0	6,3

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция взаимодействия металлов натрия, магния и алюминия с гидроксилсодержащими кремнеорганическими соединениями — диэтилсиландиолом, 1,3-диокситетраэтилдисилоксаном и полифенилсилоксановыми смолами. Установлено, что при реакции указанных соединений с металлами происходит выделение водорода и образование металлосилоксановой связи.

2. Реакционная способность гидроксилсодержащих кремнеорганических соединений определяется устойчивостью в последних гидроксильных групп. Соединения, легко вступающие в реакцию межмолекулярной конденсации, не реагируют с металлами. Соединения, содержащие устойчивые гидроксильные группы, легко реагируют с металлами.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
5.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sommer, E. Pietrusza, F. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2282 (1946).
2. К. А. Андрианов, Авт. свид. 71115, 15.II.1947.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и С. А. Павлова, Докл. АН СССР, **102**, 85 (1955).
4. E. Wiberg, K. H. Kanzler, Пат. ФРГ 937557, 12.I.1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

В. Ф. МИРОНОВ и Г. И. НИКИШИН

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ РЕФРАКЦИЯМИ

Существующие методы расчета молекулярных рефракций (*MR*) органических соединений основываются на принципе суммирования величин, приписываемых отдельным атомам или отдельным связям, образующим молекулу органического соединения. Однако часто принцип аддитивности атомных рефракций оказывается справедливым лишь в том случае, когда учитываются структурные особенности молекулы. Так, например, если атомные рефракции C и H в большинстве органических соединений практически можно считать постоянными, то для таких элементов, как O, N, S и P, приходится вводить несколько значений атомной рефракции в зависимости от класса соединений [1]. Сохранить принцип аддитивности *MR* для непредельных соединений удается введением особых постоянных величин — инкрементов двойной и тройной связей, понятий, уже лишенных физического смысла [1]. Система связевых рефракций, предложенная Денби [2], в отличие от системы атомных рефракций, лишена многих перечисленных недостатков; эта система более универсальна, точна и несомненно физически более обоснована [1].

Расчет молекулярных рефракций кремнеорганических веществ методом суммирования атомных рефракций, как показывает опыт, совершенно неприемлем, так как трудно или даже невозможно заранее предугадать величину атомной рефракции Si в новом соединении. Бигден [3] еще в 1916 г. обнаружил, что в зависимости от класса соединения атомная рефракция кремния может иметь любое значение от 3,23 до 8,5 *мл.* Даже в пределах одного класса кремнеуглеводородов, например для $(C_2H_5)_3SiR$ и $(CH_3)_3SiR$, атомная рефракция кремния существенно изменяется и равна соответственно 7,12 и 7,47 *мл* [4]. Широкий диапазон колебаний атомной рефракции кремния, в кремнеорганических соединениях объясняется большой поляризуемостью валентных электронов атома Si и легкой деформируемостью его электронных оболочек под действием другием связанных с атомом Si элементов. Отмеченные особенности проявляются в равной мере и в других металлоорганических соединениях, содержащих олово, германий, свинец и другие металлы и металлоиды.

Зауер [5] и Уоррик [6], используя величины рефракций связей Денби, вычислили величины связевых рефракций кремния с некоторыми другими элементами. Связевые рефракции, предложенные Уорриком (табл. 2), получили повсеместное признание, так как их применение дает удовлетворительное схождение между найденной и вычисленной молекулярными рефракциями для любых классов кремнеорганических соединений. Фогелем [7] недавно опубликована обширная таблица уточненных связевых рефракций, которые несколько отличаются от величин, найденных Денби, что естественно повлекло к изменению величин связевых рефракций кремния [8]. Однако применение уточненных связевых рефракций Фогеля (табл. 3) для расчета *MR* кремнеорганических соединений не дает никаких преиму-

ществ по сравнению с использованием для этой же цели величин Денби и Уоррика. Примеры вычислений приведены в табл. 1. Повторяем, что применение связевых рефракций Денби и Уоррика дают прекрасные схождения между найденными и вычисленными *MR* для многих сотен кремнеорганических соединений, поэтому эти величины применяются до самого последнего времени всеми исследователями.

Таблица 1

Формула соединения	*MR* найдено	*MR* вычислено по Уоррику	*MR* вычислено по Фогелю
$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	34,49	34,44	34,362
$Si(CH=CH_2)_4$	46,87	46,92	46,872
$Si(CH_2CH_3)_4$	48,34	48,80	48,784
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_3$	39,49	39,54	39,488
$(CH_3)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	48,20	47,86	47,828
$HSi(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$	67,48	67,58	67,646
$(CH_3)_3SiC_6H_5$	50,10	50,10	50,352
$Si(CH_2CH=CH_2)_4$	66,16	65,44	65,464

Таблица 2

Величины рефракций связей по Денби и Уоррику

(C — C)	1,25	(C — Br)	9,37	(Si — Cal)	2,50
(C = C)	4,16	(C — J)	14,55	(Si — Car)	2,56
(C ≡ C)	6,40	(C = O)	3,38	(Si — Si)	5,65
(C — H)	1,69	($C_{ar}=C_{ar}$)	2,73	(Si — H)	3,20
(N — H)	1,81	($C_{Na}=C_{Na}$)	2,78	(Si — F)	1,50
(O — H)	1,73	(C ≡ N)	4,95	(Si — Cl)	7,20
(C — N)	1,54	(C = N)	3,90	(Si — Br)	10,20
(C — O)	1,51	(S — H)	4,93	(Si — N)	2,00
(C — F)	1,72	(C — S)	4,55	(Si — S)	6, 5
(C — Cl)	6,53	(S — S)	8,15		
		(Si — O)	1,75		

Таблица 3

Величины рефракций связей по Фогелю

(C — H)	1,676	(C — O) ацетали	1,46	(N — H)	1,76
(C — C)	1 ,296	(C = O)	3,32	(N — O)	2,43
(C — C) циклопропан	1,50	(C — O) метилкетон	3,49	(N → O)	1,78
(C — C) циклобутан	1,38	(C — S)	4,61	(N = O)	4,00
(C — C) циклопентан	1,26	(C = S)	11,91	(N = N)	4,12
(C — C) циклогексан	1,27	(C — N)	1,57	(Si — C)	2,52
(C — C) аромат	2,69	(C = N)	3,75	(Si — Car)	2,93
(C = C)	4,17	(C ≡ N)	4,82	(Si — F)	1,7
(C ≡ C) конечная	5,87	(N — N)	1,99	(Si — Cl)	7,11
(C ≡ C) неконечная	6,24	(OH) спирты	1,66	(Si — Br)	10,08
(C — F)	1,45	(O — H) кислоты	1,80	(Si — Si)	5,89
(C — Cl)	6,51	(S — H)	4,80	(Si — O)	1,80
(C — Br)	9,39	(S — S)	8,11	(Si — H)	3,17
(C — J)	14,61	(S — O)	4,94	(Si — S)	6,14
(C — O) эфир''	1,54	(S → O)	—0,20	(Si — N)	2,16

Вместе с тем нами были обнаружены определенные классы кремнеорганических соединений, для представителей которых систематическое расхождение вычисленной и найденной *MR* превышало погрешности измерения и не могло быть отнесено за счет загрязнений вещества. Вначале это было замечено для соединений, содержащих этильные и аллильные радикалы [9], затем стали обнаруживаться новые факты [10]. К настоящему времени нам уже представляется возможным сформулировать следующее правило: экзальтация молекулярной рефракции (ΔMR) наблюдается в тех соединениях, в которых имеется одна из указанных ниже группировок атомов:

$$\text{(I)} \quad \rangle Si - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{C} = \overset{|}{C}$$

$$\text{(II)} \quad \rangle Si - \overset{|}{C} = \overset{|}{C} - R$$

К соединениям, содержащим группировку (I), относятся алкенилсиланы с β-положением двойной связи относительно атома Si, т. е. соединения, имеющие сопряженную систему поляризованной связи Si — C с кратной связью C = C (σ — π-сопряжение [11]). Особенно четко указанная закономерность проявляется в гомологическом ряду кремнеуглеводородов с концевой первично-вторичной кратной связью: $R_3Si(CH_2)_nCH = CH_2$. Ни для винилсиланов ($n = 0$), ни для γ-бутенилсиланов ($n = 2$), ни для других алкенилсиланов с $n > 2$ экзальтация молекулярной рефракции не обнаруживается. В случае же аллилсиланов $n = 1$) постоянно обнаруживается экзальтация *MR*, равная +0,18 (табл. 5). Было замечено [9], что ΔMR является в данном случае величиной аддитивной, т. е. она пропорциональна увеличению числа аллильных радикалов у атома кремния. Например, расхождение между вычисленной и найденной *MR* в $(CH_3)_2Si(CH_2CH = CH_2)_2$ составляет +0,34, в $CH_3Si(CH_2CH = CH_2)_3$ ~ 0,55 и, наконец, в $Si(CH_2CH = CH_2)_4$ +0,72, т. е. по сравнению с ΔMR для $Me_3SiCH_2CH = CH_2$ экзальтация *MR* соответственно увеличивается в 2, 3 и 4 раза.

Характерной особенностью соединений с сопряженными кратными связями является уменьшение ΔMR, если у центральных атомов сопряженной системы появляется алкильная группа [12]. Подобное явление нам удалось также обнаружить [10] в металлилсиланах, в которых, несмотря на β-положение кратной связи $\left(\rangle SiCH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}= CH_2\right)$, экзальтация *MR* по сравнению с аллилсиланами является едва уловимой (+0,05). Очевидно, ароматические кремнеуглеводороды строения $R_3Si(CH_2)_nC_6H_5$ можно рассматривать как соединения, включающие группировку (I) при $n = 1$, т. е. имеющие σ — π-сопряжение. Действительно, если с атомом кремния связан бензильный радикал ($n = 1$), то наблюдается экзальтация *MR*, равная ~0,5. Для соединений, имеющих фенильные, ($n = 0$) и β-фенилэтильные радикалы ($n = 2$), экзальтация *MR* практически не обнаруживается (табл. 5) [13]. Следует отметить, что наличие экзальтации *MR* в кремнеорганических соединениях, как это было нами обнаружено, в частности, для аллилсиланов и других алкенилсиланов, сопровождается повышенной реакционной способностью, а также рядом других физических особенностей этих соединений [14].

Второй группой веществ, обладающих значительной экзальтацией *MR*, являются соединения, имеющие в своей структуре группировку (II), т. е. $Si\overset{|}{\underset{|}{C}} = \overset{|}{C}R$, где R может быть Cl, CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и даже — SiR_3. Ин-

тересно отметить, что изомерные соединения, но с группировкой $\underset{R}{\underset{|}{\overset{|}{SiC}}}=C\langle$, вовсе не обладают экзальтацией *MR* или обладают ею в меньших размерах (таб. 5). Действительно, если для $\underset{CH_2}{\underset{\|}{Me_3SiC\ SiMe_3}}$ экзальтация *MR* равна примерно 0,2, то для $Me_3SiCH=CHSiMe_3$ она достигает величины 0,8. Подобное расхождение вычисленной и найденной *MR* наводит уже на мысль о недостаточно чистом соединении. Это обстоятельство повлекло за собой специальное исследование, подтвердившее, что большая экзальтация *MR* является особенностью данных структур [15]. Особенно большой экзальтацией *MR* обладают соединения, имеющие группировку $\rangle SiCH=CR_2$. Например, триметилизокротилсилан имеет ΔMR 0,5, а метилтриизокротилсилан — 1,36 *мл*, т. е. в данном случае сохраняется полная аддитивность ΔMR для изокротильного радикала. Изокротилсиланы, так же как и другие вышеупомянутые соединения с большой ΔMR, обладают явно повышенной реакционной способностью [14]. И, наконец, мы обнаружили альтернацию в наличии или в отсутствие экзальтации *MR* для кремнеорганических соединений, имеющих метильный, этильный, пропильный и бутильный радикалы. В случае метильных и пропильных радикалов, связанных с атомом Si, экзальтации *MR* совершенно нет (табл. 5). При наличии этильных и бутильных радикалов обнаруживается экзальтация *MR*, как и в ранее упомянутых случаях, пропорциональная количеству этих радикалов. Особенно заметной ΔMR обладает этильный радикал (0,12); например, в $(C_2H_5)_4Si$ ΔMR достигает величины 0,48 *мл*. Экзальтация *MR* для бутильного радикала, равная $\sim 0{,}08$, лежит уже в пределах ошибки измерения и проявляется заметно лишь в соединениях с большим количеством бутильных радикалов. Без сомнения, обнаруженная в указанном ряду радикалов альтернация ΔMR (указывающая на наличие или отсутствие сопряжения) может сопровождаться альтернацией химических свойств соединений, содержащих эти радикалы. Первые примеры, подтверджающие это положение, обнаружены при полимеризации триметил- и триэтилалкенилсиланов: полимеризация последних проходит полнее и глубже [16].

Таблица 4

Величины групповых рефракций

$(Si{-}CH_3)$	7,57	$(Si{-}CH{=}CHC_6H_5)$	38,34
$(Si{-}C_2H_5)$	12,08	$(Si\underset{C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}{=}CH)$	37,20
$(Si{-}n\text{-}C_3H_7)$	16,83	$(Si{-}CH_2\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}H}CH_2CH{=}CH_2)$	30,25
$(Si{-}n\text{-}C_4H_9)$	21,38	$(Si{-}\alpha\text{-}C_7H_{10})$	45,25
$(Si{-}C_6H_5)$	27,39	$(Si{-}Br)$	10,30
$(Si{-}CH_2C_6H_5)$	32,20	$(Si{-}OH)$	3,5
$(SiCH_2CH_2C_6H_5)$	36,44	$(Si{-}NCS)$	17,40
$(Si{-}CH{=}CH_2)$	11,73	$(Si{-}CH_2Cl)$	12,41
$(Si{-}CH_2CH{=}CH_2)$	16,54	$(Si{-}CH_2J)$	20,43
$(Si{-}CH_2CH_2CH{=}CH_2)$	20,99	$(SiCH_2CH_2CH_2Cl)$	21,67
$(Si{-}CH{=}CHCH_3)$	16,71	$(SiCH{=}CHCl)$	16,87
$(Si{-}\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}{=}CH_2)$	16,36	$(SiCCl{=}CH_2)$	16,47
$(Si{-}\underset{CH_3}{\underset{\vert}{CH}}{-}C{=}CH)$	21,04	$(SiCH_2SCN)$	19,93
$(Si{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2)$	20,63	$(Si{-}CH_2SH)$	15,22
$(Si{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2)$	21,80	$(Si{-}CH_2OH)$	9,12
$(Si{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}{-}CH_3)$	21,44	$(Si{-}CH_2O_2CCH_3)$	18,60
		$[(Si{-}CH_2CH_2CH_2S_2P\ (OCH_3)_2]$	53,35
		$(Si{-}CH_2CH_2CH_2SCOCH_3)$	34,65

Таблица 5

Формула вещества	MR					Ссылка
	найдено	вычислено [6]	Δ	вычислено нами	Δ	
$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	34,49	34,44	+0,05	34,44	+0,05	[17]
$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	47,99	48,33	—0,34	47,97	+0,02	[18]
$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH=CH_2$	62,25	62,22	+0,03	62,22	+0,03	[17]
$(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$	38,52	38,60	—0,08	38,60	—0,08	[19]
$Si(CH=CH_2)_4$	46,87	46,92	—0,05	46,92	—0,05	[20]
$(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$	39,20	39,07	+0,13	39,25	—0,05	[21]
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$	52,72	52,96	—0,24	52,78	—0,06	[22]
$Cl_3SiCH_2CH=CH_2$	38,18	37,[illegible]5	+0,23	38,14	+0,04	[23]
$(CH_3)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	48,20	47,86	+0,34	48,22	—0,02	[24]
$CH_3Si(CH_2CH=CH_2)_3$	57,20	56,65	+0,55	57,19	+0,01	[24]
$Si(CH_2CH=CH_2)_4$	66,16	65,44	+0,72	66,16	0,00	[25]
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$	43,66	43,70	—0,04	43,70	—0,04	[26]
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$	57,22	57,59	—0,37	57,23	—0,01	[18]
$(CH_3)_2C_2H_5SiCH_2CH_2CH=CH_2$	48,22	48,33	—0,11	48,21	+0,01	[18]
$(CH_3)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ | CH_3	52,91	52,96	—0,05	52,96	—0,05	[27]
$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ | CH_3	66,53	66,85	—0,32	66,49	+0,04	[24]
$H(CH_3)_2SiCH_2C=CH_2$ | CH_3	39,42	39,33	+0,09	39,38	+0,04	[28]
$(CH_3)_3SiCH_2-C=CH_2$ | CH_3	43,81	43,70	+0,11	43,75	+0,06	[28]
$(C_3H_5)_3SiCH_2C=CH_2$ | CH_3	57,27	57,59	—0,32	57,28	—0,01	[24]
$CH_3Si(CH_2C=CH_2)_3$ | CH_3	70,66	70,54	+0,12	70,69	−0,03	[26]
$Si(CH_2C=CH_2)_4$ | CH_3	84,27	83,96	+0,31	84,16	+0,11	[26]
$(CH_3)_3SiC_6H_5$	49,99	49,95	+0,04	4[illegible],95	+0,04	[13]
$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$	54,96	54,52	+0,46	54,91	+0,05	[13]
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_5$	59,22	59,15	+0,07	59,15	+0,07	[13]
$(C_2H_5)_3SiC_6H_5$	63,62	63,99	—0,37	63,63	—0,01	[13]
$(C_2H_5)_3SiCH_2C_6H_5$	68,38	68,41	—0,04	68,44	—0,06	[13]
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2C_6H_5$	72,55	73,04	—0,49	72,68	—0,13	[13]
$Cl_3SiCH=CHCl$	38,37	38,17	+0,2	38,47	—0,1	[29]
$Cl_3SiCCl=CH_2$	38,01	38,17	—0,16	38,07	—0,06	[29]
$(CH_3)_3SiCH_2=CHCl$	39,63	39,28	+0,35	39,58	+0,05	[29]
$(CH_3)_3SiC=CH_2$ | Cl	39,14	39,28	—0,14	39,18	—0,04	[30]
$(C_2H_5)_3Si=CH_2$ | Cl	52,64	53,17	—0,53	52,71	—0,07	[20]
$n\text{-}C_3H_7(CH_3)_2SiCH=CHC_6H_5$	69,96	67,94	+2,02	70,31	—0,35	[17]
$(CH_3)_3SiCH=CHC_6H_5$	61,39	58,68	+2,71	61,05	+0,34	[29]
$(CH_3)_3SiC(C_6H_5)=CH_2$	59,96	58,68	+1,28	59,91	+0,01	[17]
$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$	58,79	57,96	+0,80	—	—	[15]
$(CH_3)_3SiCSi(CH_3)_3$ ‖ CH_2	57,76	57,96	—0,20	—	—	[15]
$(CH_3)_3SiCH=CHCH_3$	39,37	39,07	+0,30	39,02	+0,05	[31]
$(C_2H_5)_3SiCH=CHCH_3$	53,13	52,96	+0,17	52,95	+0,18	[31]
$Cl_3SiCH=CHCH_3$	38,39	37,96	+0,43	38,31	+0,08	[31]
$(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$	39,13	39,07	+0,05	39,07	+0,04	[31]
$(C_2H_5)_3SiC(CH_3)=CH_2$	52,58	52,96	—0,38	52,60	—0,02	[31]
$(CH_3)_3SiCH=C-CH_3$ | CH_3	44,20	43,70	+0,50	44,15	+0,05	[31]

Таблица 5 (продолжение)

Формула вещества	*MR*					Ссылка
	найдено	вычислено [6]	Δ	вычислено нами	Δ	
$(CH_3)_2Si(CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH_3)_2$	57,83	57,12	+0,71	58,02	−0,19	[31]
$CH_3Si(CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH_3)_3$	71,50	70,54	+1,36	71,89	−0,01	[31]
$C_2H_5)_3SiCH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH_3$	57,80	57,59	+0,21	57,68	+0,12	[31]
$C_2H_5(CH_3)_2SiCH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH$	48,64	48,33	+0,31	48,66	−0,02	[20]
$Cl_3SiCH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH_3$	42,99	42,59	+0,40	43,04	−0,05	[29]
$(CH_3)_3SiC\equiv C-CH=CH_2$	43,35	42,09	+1,26	43,34	+0,01	[32]
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C-CH=CH_2$	56,83	55,98	+0,85	56,87	−0,04	[32]
n-$C_3H_7)_3SiC\equiv C-CH=CH_2$	71,13	69,87	+1,25	71,12	+0,01	[32]
$(n$-$C_4H_9)_3SiC\equiv C-CH=CH_2$	85,18	83,76	+1,42	84,77	+0,41	[32]
$(CH_3)_2Si(C\equiv C-CH=CH_2)_2$	56,49	53,90	+2,59	56,40	+0,09	[32]
$C_2H_5(CH_3)_2SiCH=CH-CH=CH_2$	48,86	47,86	+1,00	49,02	−0,16	[33]
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH=CH-CH=CH_2$	53,50	52,49	+1,01	53,53	−0,03	[33]
$(C_2H_5)_3SiCH=CH-CH=CH_2$	58,15	57,12	+1,03	58,04	+0,11	[33]
$Si(C_2H_5)_4$	48,34	48,8	−0,46	48,32	+0,02	[4]
$(n$-$C_3H_7)_2Si(C_2H_5)_2$	57,83	58,06	−0,23	57,82	+0,01	[34]
$(n$-$C_3H_7)_3SiC_2H_5$	62,55	62,69	−0,14	62,57	−0,02	[34]
$(CH_3)_3SiOH$	26,18	26,19	−0,01	26,21	−0,02	[35]
$(C_2H_5)_3SiOH$	39,78	40,08	−0,3	39,74	+0,04	[35]
$(CH_3)_2Si(n$-$C_3H_7)_2$	48,80	48,80	0,00	48,80	0,00	[36]
$Si(C_4H_9)_4$	85,50	85,84	−0,34	85,52	−0,02	[37]
$H_3SiC_4H_9$	30,97	31,06	−0,09	30,99	−0,02	[36]

В табл. 4 мы приводим вычисленные нами из экспериментальных данных величины групповых рефракций ряда радикалов, связанных с атомом кремния. Заметим, что Уоррик [6] вычислил групповую рефракцию лишь для метильного и фенильного радикалов. Использование предложенных нами величин групповых рефракций для подсчета *MR* значительно удобнее, а главное дает более точные результаты, так как групповые рефракции учитывают экзальтацию *MR*. В табл. 4 сведены групповые рефракции в основном тех радикалов, которые обладают большой экзальтацией *MR*. Например, реальная групповая рефракция изокротильного радикала равна 21,44 *мл*, а вычисленная на основании связевых рефракций Уоррика — 20,99 *мл*. Естественно, что в этих случаях расчет *MR* методом суммирования связевых рефракций приводит к неверным результатам. Введение поправок для каждого подобного радикала также не имеет большого смысла, так как удобнее вычислять *MR* по групповым рефракциям. Разумеется, что на основании опытных данных таблица групповых рефракций может безгранично расширяться. Однако в таблице следует концентрировать лишь те групповые рефракции радикалов, подсчет которых по связевым рефракциям приводит к неточным или неверным величинам.

Впрочем, для удобства пользования таблицей в нее помещены также групповые рефракции некоторых часто встречающихся радикалов, не обладающих экзальтацией *MR*. В табл. 5 приведены *MR* для ряда кремнеорганических соединений, вычисленные как по связевым, так и по групповым рефракциям. В случае применения связевых рефракций, как видно из табл. 5, экзальтация *MR* для некоторых соединений достигает столь

значительной величины, что *MR* для этих соединений теряет свое значение. Применение предложенных нами* групповых рефракций полностью исключает недопустимо большое расхождение вычисленной и найденной *MR* для указанных соединений (табл. 5).

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен ряд радикалов, наличие которых в кремнеорганических соединениях сопровождается экзальтацией молекулярной рефракции. Замечены некоторые общие черты в химическом строении этих радикалов.

2. Установлено, что эта экзальтация *MR* является величиной аддитивной, т. е. прямо пропорциональной числу радикалов, обладающих экзальтацией и связанных с кремнием.

3. Вычислены групповые рефракции для 34 радикалов, связанных с атомом кремния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов, Успехи химии 24, № 6, 689 (1955).
2. K. G. Denbing, Trans. Faraday Soc. 36, 936 (1940).
3. A. Bigden, Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen, Dissertation Upsala (1916).
4. F. C. Whitmore, L. H. Sommer и др., J. Amer. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
5. R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 68, 954 (1946).
6. E. L. Warrick, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
7. A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. I. Teffery, I. Leicester, Chem. and Chem. Ind. 18, 358 (1950); J. Chem. Soc. 1952, 514.
8. A. I. Vogel, W. T. Cresswell, I. Leicester, J. Phys. Chem, 58, 174 (1954); Chem. and Chem. Ind. 1, 19 (1953).
9. В. Ф. Миронов, Диссертация, М., 1952.
10. Г. И. Никишин, Диссертация, М., 1955.
11. А. Н. Несмеянов и М. И. Кабачник, Ж. орган. химии 25, 40 (1955).
12. Б. В. Иоффе, Руководство по рефрактометрии для химиков, Изд. ЛГУ, 1956, стр. 128.
13. Ю. П. Егоров и Е. А. Чернышев, Физический сборник Львовского университета, вып. 3(8), 390 (1957).
14. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 50.
15. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР, 104, № 6, 865 (1955).
16. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Г. И. Никишин, Ж. орган. химии, 27, 2445 (1957).
17. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Ж. орган. химии 27, 1535 (1957).
18. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 182.
19. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 493 (1953).
20. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 461.
21. L. H. Sommer, L. V. Tyler, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2872 (1948).
22. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР 75, 707 (1950).
23. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1092.
24. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР 80, 761 (1951).
25. E. L. Kropa, Ам. пат. 2388161; Chem. Abstrs 40, 592 (1946).
26. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, № 6, 1128.

* Некоторые из этих величин были одним из нас впервые приведены и обсуждены в ряде работ [9, 14, 18, 38].

27. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, № 4, 635.
28. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, № 2, 243.
29. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 550.
30. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1613 (1954).
31. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Ж. орган. химии 26, 1233 (1956).
32. А. Д. Петров, С. И. Садыхзаде и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, № 4, 722.
33. С. И. Садыхзаде, А. Д. Петров и Н. А. Авгушевич, Докл. АН СССР, 112, 662 (1957).
34. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1677 (1955).
35. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2282 (1946).
36. S. Tannenbaum, S. Kaye, G. F. Lewenz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3753 (1953).
37. H. Gilman, R. N. Clark, J. Amer. Chem. Soc. 69, 967 (1947).
38. В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, 1954, 497.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

С. Д. РАЗУМОВСКИЙ и С. С. МЕДВЕДЕВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА—ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИН

Для возбуждения полимеризации в водных эмульсиях широкое распространение получили окислительно-восстановительные методы инициирования. Примером окислительно-восстановительной системы может служить система гидроперекись — полиэтиленполиамин, инициирующее действие которой при сополимеризации дивинила со стиролом оказалось вполне удовлетворительным [1]. Взаимодействие между гидроперекисями и полиаминами в водных растворах изучалось рядом исследователей [2—4]. Однако в литературе отсутствуют какие-либо данные о взаимодействии гидроперекисей с аминами в углеводородных средах.

Более подробно изучено взаимодействие между перекисью бензоила и различными аминами в углеводородных средах. Наиболее обширные работы в этом направлении были проделаны Гамбарьяном [5] и его учениками, Хорнером с сотрудниками [6] и Медведевым и Ф. Грабак [7]. На основании экспериментальных данных Хорнер и Медведев с Грабак приходят к выводу, что реакция между перекисью бензоила и диметиланилином идет через стадию образования неустойчивого молекулярного соединения, распадающегося со значительной скоростью, причем в продуктах распада содержатся свободные радикалы. Имото и Хоэ [8] на основании особенностей строения перекиси предлагают вероятный механизм образования промежуточного молекулярного соединения. Настоящая работа посвящена изучению кинетики взаимодействия между гидроперекисью кумола и триэтилентетрамином в эмульсионной среде и исследованию кинетики полимеризации в эмульсии под влиянием указанной инициирующей пары.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ применяются:

Эмульгатор. В качестве эмульгатора использовался мерзолят — смесь натриевых солей сульфированных парафинов от C_{15} до C_{18} — в виде пасты, содержащей 81% сухого остатка.

Этилбензол. Технический этилбензол перегонялся в атмосфере азота, после чего испытывался на присутствие в ней перекисных соединений. Применявшийся этилбензол перекисных соединений не содержал.

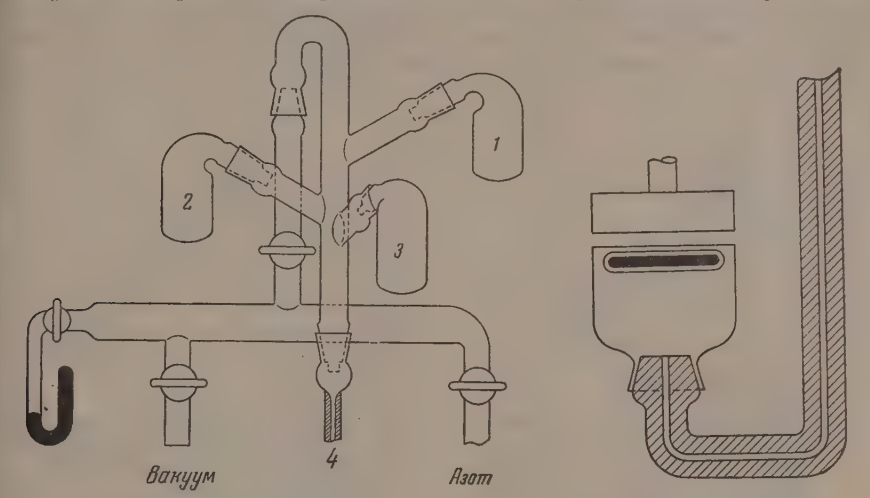
Стирол. Применялся стирол-ректификат, отмытый от ингибитора, высушенный и дважды перегнанный в атмосфере азота.

Описание очистки гидроперекиси кумола (ГПК) и триэтилентетрамина (ПА) было дано в предыдущем сообщении [4].

Определение ГПК. В анализируемых смесях определение ГПК производилось йодометрическим методом. Для анализа из реакционного сосуда отбиралась проба эмульсии в количестве 10 *мл* и выливалась в колбу, содержащую 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. К смеси

добавлялось 2 *мл* насыщенного раствора йодистого калия. Через 20 мин. непрерывного перемешивания выделившийся йод оттитровывался тиосульфатом натрия. Предварительными опытами было установлено, что присутствие ПА не мешает определениям ГПК йодометрическом методом.

Дозировочная установка и приготовление смесей. На фиг. 1 изображена дозировочная установка, при помощи которой готовились смеси для постановки опытов по полимеризации в условиях, исключающих присутствие следов кислорода. Был принят следующий порядок распределения компонентов по частям установки: сосуд *3* содержал стирол и ГПК; сосуд *2* — раствор эмульгатора, ПА и соли железа; сосуд *1* — только воду. Удаление кислорода из компонентов смеси производилось следующим образом: вначале жидкости во всех трех сосудах замораживались и в установке создавался вакуум 1—3 *мм* рт. ст., после чего жидкости осторожно оттаивались; при этом из них выделялся растворенный воздух, затем установка заполнялась азотом, очищенным от кислорода. Такая операция повторялась трижды, после чего в установке создавался вакуум, и жидкости в определенной последовательности сливались в дилатометр *4*.



Фиг. 1. Дозировочная установка

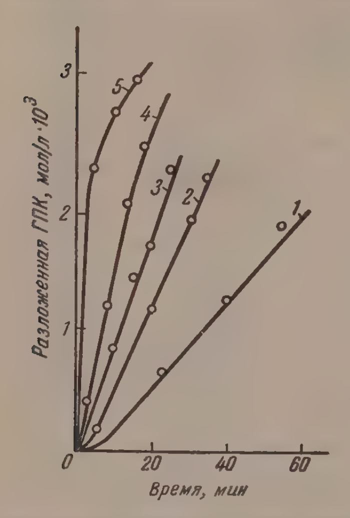
Фиг. 2. Дилатометр с мешалкой

Дилатометр. Дилатометр изображен на фиг. 2. Перемешивание осуществлялось при помощи магнитной мешалки. Оригинальным является рабочее положение мешалки у верхней стенки дилатометра. Такое положение позволило достигнуть в дилатометре очень энергичного перемешивания эмульсии, что было необходимо при полимеризации, протекавшей с большой скоростью. Специальными опытами было показано, что скорость полимеризации не зависит от скорости перемешивания, если скорость вращения мешалки превышает 250 об/мин. В систематических опытах скорость вращения мешалки была равна 350 об/мин. Суждение о глубине полимеризации производилось по понижению жидкости в капилляре. Глубина полимеризации рассчитывалась по известным из литературы плотностям стирола и полистирола. Данные расчета проверялись определениями выхода полистирола. Расхождение не превышало 2% при глубине полимеризации в 47%.

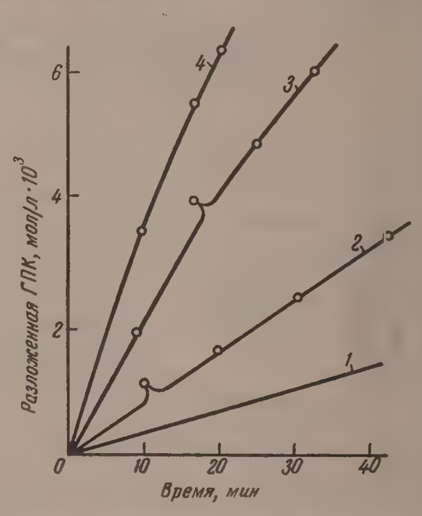
Реакционный сосуд. Для изучения кинетики взаимодействия между ГПК и ПА в эмульсиях реакционный сосуд описан в предыдущем сообщении [4].

1. Взаимодействие ГПК и ПА в мыльных растворах и эмульсиях

Изучение кинетики реакции между ГПК и ПА проводилось в эмульсии этилбензола. Этилбензол был выбран как вещество, моделирующее большинство свойств стирола и вместе с тем не способное к полимеризации. Концентрация эмульгатора сохранялась во всех опытах неизменной и равнялась 24 *г/л*. Соотношение углеводородной и водной фаз эмульсии равнялось 1 : 3. Ввиду того что концентрации реагирующих компонентов в реакции не известны, во всех последующих расчетах использовались концентрации, отнесенные к общему объему системы. На фиг. 3 и 4 представ-



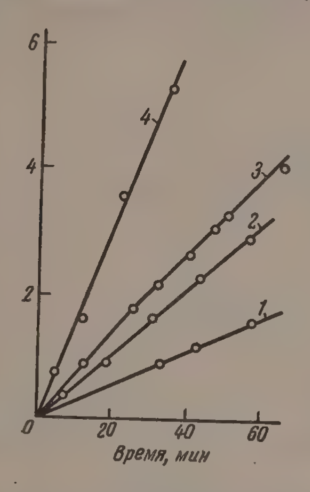
Фиг. 3. Зависимость скорости реакции ПА—ГПК в мыльных растворах от концентрации железа при ПА $1{,}07 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; ГПК $0{,}34 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $t=20°$; $Fe_2(SO_4)_3$; *1* — 0; *2* — $0{,}426 \cdot 10^{-5}$; *3* — $0{,}85 \cdot 10^{-5}$; *4* — $1{,}75 \cdot 10^{-5}$; *5* — $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*



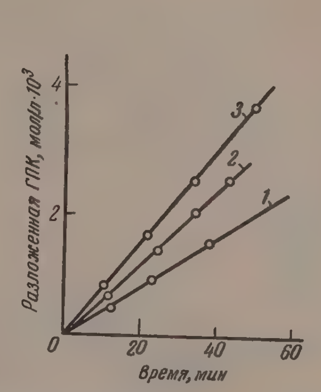
Фиг. 4. Зависимость скорости реакции ПА—ГПК в эмульсиях этилбензола от концентрации железа при ПА $2{,}18 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; ГПК $0{,}84 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $t = 18°$; $Fe_2(SO_4)_3$; *1* — 0 + этилендиаминтетраацтат натрия; *2* — 0; *3* — $4{,}26 \cdot 10^{-6}$; *4* — $8{,}50 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*

лены зависимости скорости от общей концентрации железа в мыльном растворе и эмульсии. Изучение этой зависимости приводит к выводу, что скорость реакции ГПК — ПА в мыльном растворе и эмульсии прямо пропорциональна концентрации железа в системе. Из тех же графиков видно, что наблюдается значительная скорость реакции и без добавления солей железа. По-видимому, причиной наблюдаемой реакции служат следы железа в эмульгаторе. Анализ показал, что исходный эмульгатор содержит $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ *моль/г* железа в расчете на $Fe_2(SO_4)_3$. При изучении взаимодействия ГПК — ПА в присутствии солей железа как в водных растворах [4], так и в эмульсиях наблюдалось понижение каталитической активности разбавленных растворов солей железа при хранении. В опытах употреблялись растворы солей железа, имеющие наибольшую активность. На фиг. 5, 6, 7, приведены экспериментальные данные по зависимости скорости реакции ГПК — ПА от общей концентрации ГПК для мыльного раствора (фиг. 5), мыльного раствора, насыщенного этилбензолом (фиг. 6), и для эмульсии этилбензола (фиг. 7). Зависимость скорости реакции от общей концентрации ГПК может быть представлена в виде показательной функции: $w_p = k[\text{ГПК}]^a$. Исходя из данных фиг. 5, 6 и 7, можно рассчитать величину показателя *a*. Соответствующие расчеты привели к выводу о том, что при переходе от мыльных растворов к мыльным раство-

рам, насыщенным этилбензолом, и далее — к эмульсии этилбензола — происходит постепенное уменьшение показателя степени α, который принимает последовательно значения 0,8, 0,56 и 0,4. Такое различие в величине показателя, по-видимому, связано с изменением распределения ГПК



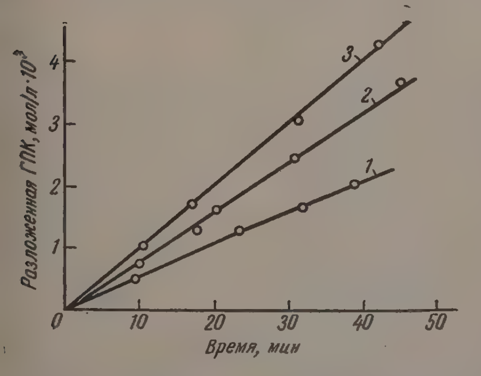
Фиг. 5. Зависимость скорости взаимодействия ПА—ГПК в растворах мыла от концентрации ГПК при ПА $1,96 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $Fe_2(SO_4)_3O$; $t = 20°$; ГПК: *1* — $0,24 \cdot 10^{-2}$; *2* — $0,49 \cdot 10^{-2}$; *3* — $0,84 \cdot 10^{-2}$; *4* — $1,70 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*



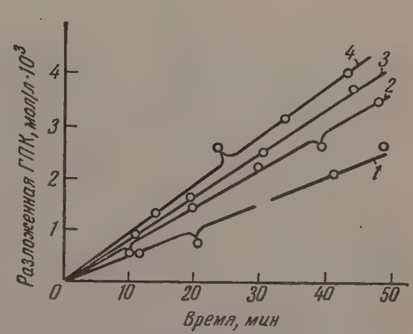
Фиг. 6. Зависимость скорости реакции ГПК—ПА в мыльных растворах, насыщенных этилбензолом, от концентрации ГПК при ПА — $1,96 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $Fe_2(SO_4)_3O$; $t = 20°$; ГПК: *1* — $0,24 \cdot 10^{-2}$; *2* — $0,49 \cdot 10^{-2}$; *3* — $0,84 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*

между фазами системы при переходе от мыльного раствора к эмульсиям (фиг. 8).

Данные по изучению влияния концентрации ПА на скорость реакции в эмульсии представлены на фиг. 9. Зависимость скорости реакции от на-



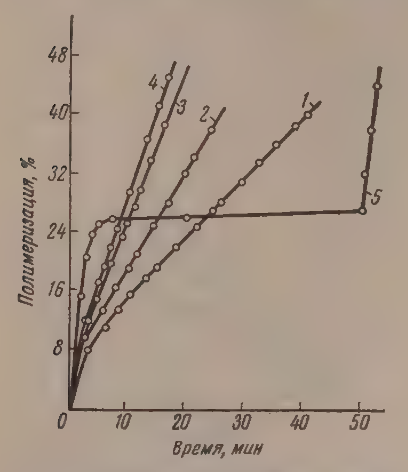
Фиг. 7. Зависимость скорости взаимодействия ГПК—ПА в эмульсии от концентрации ГПК при ПА $2,18 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $Fe_2(SO_4)_3O$; $t = 18°$; ГПК: *1* — $0,43 \cdot 10^{-2}$; *2* — $0,84 \cdot 10^{-2}$; *3* — $1,70 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*



Фиг. 8. Зависимость скорости реакции ГПК—ПА в эмульсии от концентрации ПА при ГПК $0,84 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $Fe_2(SO_4)_3O$; $t = 18°$; ПА: *1* — $0,49 \cdot 10^{-2}$; *2* — $1,24 \cdot 10^{-2}$; *3* — $2,18 \cdot 10^{-2}$; *4* — $4,36 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*

чальной концентрации ПА в системе может быть выражена в виде показательной функции: $w_p = k[\text{ПА}]^{0,2}$. Исследование зависимости скорости реакции ГПК — ПА в эмульсии от температуры позволило определить ве-

личину кажущейся энергии активации суммарной реакции в эмульсии, которая образовалась равной 16,1 *ккал/мол.* Были поставлены опыты по изучению взаимодействия между перекисью бензоила и аминосоединениями в этилбензоле в отсутствие железа. При этом установлено, что перекись бензола энергично взаимодействует как с диметиланилином, так и с ПА.



Фиг. 9. Зависимость скорости полимеризации солей железа при ПА $2{,}18 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*; ГПК $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*; $t = 5°$; $Fe_2(SO_4)_3$: *1* — 0; *2* — $7{,}6 \cdot 10^{-6}$; *3* — 3,6 — $7{,}6 \cdot 10^{-5}$; *4* — $Fe_4(P_2O_7)_3$ $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*; ПА=0; *5* — $76 \cdot 10^{-5}$ *мол/л*

Фиг. 10. Зависимость начальной скорости полимеризации (w_p) от концентрации ГПК при ПА $2{,}65 \cdot 10^{-2}$ *мол/л*; $t=5°$; $Fe_2(SO_4)_3$: *1* — 0; *2* — $5{,}32 \cdot 10^{-5}$ *мол/л*

В тех же условиях ГПК не реагирует ни с диметиланилином, ни с ПА. В присутствии нафтената железа наблюдается энергичная реакция между ГПК и ПА в этилбензоле.

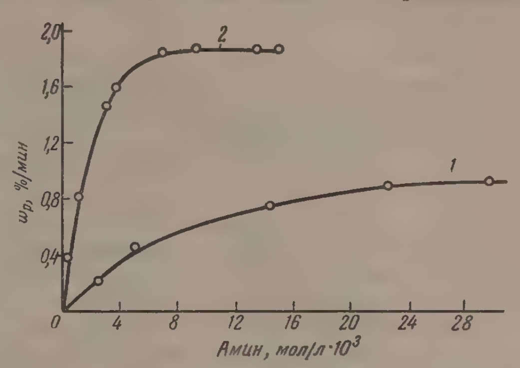
2. Полимеризация стирола в эмульсиях

Было изучено влияние изменений начальных концентраций железа, ГПК и ПА на скорость полимеризации стирола в эмульсии (фиг. 9, 10 и 11). Из фиг. 9 видно, что полимеризация стирола идет со значительной скоростью без добавок солей железа, что связано, по-видимому, с присутствием следов железа в эмульгаторе. При введении в систему солей железа скорость полимеризации увеличивается, однако при концентрации железа выше $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ *мол/л* скорость процесса не зависит от количеств добавленного железа, вплоть до $1 \cdot 10^{-4}$*мол/л* из расчета на $Fe_2(SO_4)_3$. При дальнейшем повышении концентрации железа скорость взаимодействия ГПК-ПА возрастает настолько, что уже на небольших глубинах полимеризации наступает исчерпывание иницирующей системы (фиг. 9, кривая *5*). Новое добавление ГПК в систему вызывает полимеризацию с прежней скоростью. Сравнение действия закисных и окисных солей железа показало, что если они взяты в эквивалентных количествах, скорость полимеризации не меняется.

На фиг. 10 и 11 графически представлены данные по зависимости скорости полимеризации стирола от концентраций ГПК и ПА в присутствии и в отсутствие железа. Во всех случаях скорость полимеризации быстро достигает своего максимального значения, после чего она уже не зависит от концентрации ГПК и ПА. Таким образом, в широком интервале концентраций для всех компонентов инициирующей системы скорость поли-

меризации не зависит от скорости взаимодействия ГПК — ПА в эмульсии. Это заставляет предполагать, что эффективность инициирования для системы ГПК — ПА весьма мала.

Как было указано, при взаимодействии перекиси бензоила с аминами наиболее вероятно, что первой стадией реакции является образование неустойчивого молекулярного комплекса, возникающего благодаря особенностям строения как амина, так и перекиси. Строение гидроперекисей, в частности ГПК, отличается от строения перекиси бензоила и, по-видимому, в силу этого образование неустойчивых молекулярных комплексов между аминами и гидроперекисями затруднено. Поэтому ГПК не взаимодействует с ПА и диметиланилином в этилбензоле. Реакция протекает только в присутствии железа. Возможный механизм действия солей железа дан нами в предыдущем сообщении [4]. Инициирование процессов полимеризации системой перекись бензоила — диметиланилин происходит в результате распада молекулярного комплексного соединения [7, 8]. Этого не наблюдается в случае инициирования системой ГПК — ПА в эмульсии (фиг. 9, кривая 5), где полимеризация прекращается, когда ГПК исчезает из системы, и начинается вновь при ее добавлении в систему. Этот факт также служит подтверждением предлагаемого механизма реакции [4].



Фиг. 11. Влияние ПА на начальную скорость полимеризации при ГПК $0{,}84 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $t = 5°$; $Fe_2(SO_4)_3$: *1* — 0; *2* — $5{,}32 \cdot 13^{-5}$ *моль/л*

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика взаимодействия гидроперекиси кумола и триэтилентетрамина в мыльных растворах и эмульсиях. Установлена зависимость скорости реакции от концентрации компонентов реакции, а также сделаны некоторые предположения о механизме реакции.

2. Изучена кинетика реакции полимеризации стирола в эмульсии под действием системы гидроперекись кумола — триэтилентетрамина. Установлено, что эффективность инициирующего действия этой системы очень мала.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Whitby, N. Wellman, V. W. Floutz, H. L. Stephens, Industr. and Engng. Chem. 42, 445 (1950).
2. R. J. Ohrr, H. L. Williams, Disc. Faraday Soc. 14, 170 (1953).
3. R. J. Ohrr, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3321 (1954).
4. С. Д. Разумовский и С. С. Медведев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 973.
5. С. Гамбарьян и Л. Казарьян, Ж. орг. химии 3, 222 (1933).
6. L. Horner, J. Polymer Sci, 18, 438 (1955).
7. Ф. Грабак, Диссертация, Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, М., 1955.
8. M. Imoto, S. Choe, J. Polymer Sci. 15, 485—501 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

Е. И. ТИНЯКОВА, В. Я. БОГОМОЛЬНЫЙ и Т. Г. ЖУРАВЛЕВА

РЕАКЦИИ ТРИАЗЕНОВ С ДИЕНОЛАМИ И КИСЛОТАМИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ БЕЗВОДНЫХ СРЕДАХ

Работами последних лет было установлено, что распад жирноароматических триазенов в водных средах каталитически ускоряется под влиянием диенолов, кислот и других веществ кислого характера [1, 2]. В углеводородных средах в отсутствие воды распад триазенов также сильно ускоряется в присутствии кислот, но процесс протекает не по каталитическому механизму, так как реакция сопровождается образованием сложных эфиров [2, 3]. Представлялось целесообразным изучение возможности применения последней реакции для количественного определения карбоксильных групп в органических соединениях. Существенный интерес представляло также изучение реакции триазенов с диенолами в безводных средах и установление возможности ее использования для алкилирования или арилирования диенольных групп. Настоящее исследование посвящено указанным двум вопросам.

Возможность волюметрического определения содержания карбоксильных групп по объему выделившегося азота была первоначально подтверждена на примерах бензойной и метакриловой кислот. Реакция проводилась при 20—60° при различном соотношении между кислотой и метилфенилтриазеном в растворе сухого толуола. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, показывают, что количество распавшегося метилфенилтриазена эквивалентно количеству введенной кислоты.

Таблица 1

Определение бензойной и метакриловой кислот в реакции с метилфенилтриазеном в растворе толуола

Кислота	Навеска кислоты в *г* в 10 *мл* толуола	Навеска метилфенилтриазена в *г*	Температура в °С	Выделилось (при НТД) азота в *мл*	Выделилось азота в % от теорет.
Бензойная	0,0316	0,10	20	5,8	100
»	0,0341	0,10	20	6,2	100
»	0,0517	0,20	60	9,8	103
»	0,0630	0,15	20	12,2	105
»	0,0715	0,17	22	13,4	102
»	0,0765	0,25	25	14,7	105
»	0,0837	0,25	25	15,6	101
»	0,0936	0,25	20	18,4	106
»	0,1148	0,25	40	22,2	105
»	0,2061	0,35	20	38,8	102
Метакриловая	0,1133	0,4	20	30,5	103
»	0,0817	0,4	25	21,9	102

Ошибка определения составляла $+3 \div +5\%$ от введенного, что позволило применить этот метод для определения содержания карбоксильных групп в некоторых полимерах, например в сополимерах диенов с небольшими количествами акриловых кислот. В этом случае полимер растворялся в толуоле. После удаления следов воды отгонкой в виде азеотропа с

толуолом и охлаждения раствора в него вводился метилфенилтриазен, и система соединялась с газовой бюреткой. Выделение азота при 60° заканчивалось через 2—3 часа. Полученные данные, приведенные в табл. 2, показывают удовлетворительную воспроизводимость результатов в параллельных определениях.

Таблица 2

Определение содержания карбоксильных групп в полимерах по реакции с метилфенилтриазеном

Тип полимера	Содержание метакриловой кислоты в %	
	в полимеризуемой смеси	в полимере
Сополимер дивинила со стиролом и метакриловой кислотой СКС-10-1	1,1	1,03 1,04 1,20 1,17
Сополимер дивинила со стиролом и метакриловой кислотой СКС-30-1	1,2	1,28 1,34 1,46 1,25 1,36 1,27 1,36 1,37
	1,5	1,64 1,68
	2,0	2,42
	4,0	4,62
	5,0	6,78 6,18
Сополимер дивинила с метакриловой кислотой	4,0	4,03
Сополимер изопрена с метакриловой кислотой	4,0	3,91 4,05

По аналогии с действием кислот можно было полагать, что диенолы также будут ускорять распад триазенов и реакция должна сопровождаться исчезновением диенольных групп, согласно суммарному уравнению:

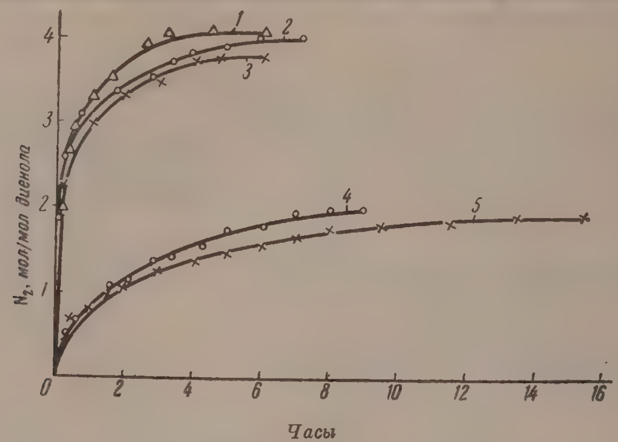
$$\begin{matrix} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \end{matrix} + 2CH_3N=NNHC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} | \\ C-OCH_3 \\ \| \\ C-OCH_3 \\ | \end{matrix} + 2N_2 + 2C_6H_5NH_2.$$

Выделяющийся газ в этом случае должен состоять из чистого азота. Как известно [4], в случае термического распада триазенов в углеводородных средах, газ содержит значительное количество метана в связи с реакцией $CH_3^{\cdot} + AH \rightarrow CH_4 + A^{\cdot}$, где AH — растворитель, диенол или другое соединение. В качестве диенолов были взяты аскорбиновая кислота, диоксималеиновая кислота и ее диэтиловый эфир; в качестве триазенов — метилфенилтриазен и диазоаминобензол. Реакция проводилась при температуре 60—70° в растворе сухого толуола *. Количество триазена составляло 5—10 *мол* на 1 *мол* диенола.

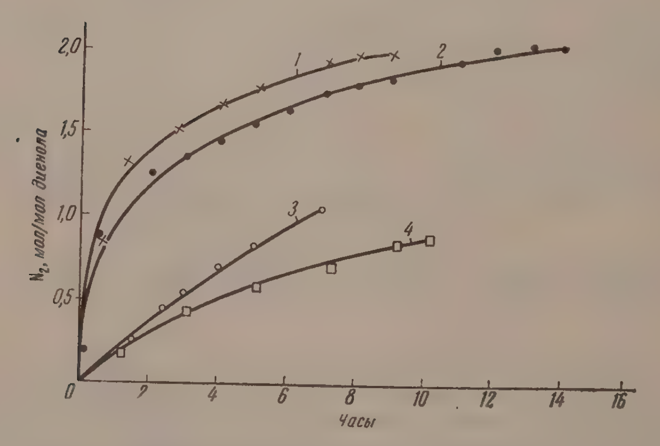
На фиг. 1 приведена кинетика выделения газа при распаде метилфенилтриазена в присутствии диоксималеиновой кислоты. По данным анализа газ представляет собой чистый азот. Количество выделившегося газа во всех опытах, независимо от величины избытка триазена, составляет 4 *мол* на 1 *мол* кислоты, что соответствует участию в реакции двух кар-

* В этих условиях термический распад триазенов не имеет места.

боксильных и двух диенольных групп. Анализ продукта после окончания выделения азота показывает отсутствие свободных карбоксильных и диенольных групп. Следует отметить, что в начале реакции система гетерогенна вследствие нерастворимости диоксималеиновой кислоты в толуоле.



Фиг. 1. Кинетика выделения азота при разложении метилфенилтриазена в растворе толуола при 70° в присутствии диоксималеиновой кислоты (*1*, *2*, *3*) и диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (*4*,*5*) Соотношение диенол: метилфенилтриазен в молях *1*—1 : 10; *2*—1 : 5; *3*—1 : 8; *4*—1 : 8; *5*—1 : 5; концентрация диенола: *1*—0,0131; *2*—0,097; *3*—0,0178; *4* — 0,0270; *5*—0,0396 *мол/л*



Фиг. 2. Кинетика выделения азота при разложении диазоаминобензола в присутствии диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (*1*,*2*) и метилфенилтриазена в присутствии аскорбиновой кислоты (*3*, *4*) Соотношение диенол:триазен в молях: *1*—1 : 8; *2* —1 : 5; *3* — 1 : 5; *4*—1 : 4; концентрация диенола; *1*—0,0393; *2*—0,0337; *3* — 0,0435; *4* — 0,0476 *мол/л*

Через небольшой промежуток времени реакционная смесь становится гомогенной, что обусловлено образованием растворимого диметилового эфира. Этому моменту соответствует выделение примерно 50% всего азота и перегиб кинетической кривой. Замедление скорости выделения азота объясняется, очевидно, меньшей скоростью алкилирования энольных групп по сравнению с карбоксильными.

Участие диенольных групп диоксималеиновой кислоты в реакции под-

тверждается данными по распаду метилфенилтриазена в присутствии диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (фиг, 1, кривые *4, 5*), содержащего лишь диенольную группировку. Скорость реакции в этом случае ниже, чем с диоксималеиновой кислотой. Количество выделившегося азота равнялось 2 *мол* на 1 *мол* эфира. В продуктах реакции не было найдено свободных диенольных групп. В тех же условиях диоксималеиновая кислота и ее эфир вызывают распад чисто ароматического триазена — диазоаминобензола; их действие может быть иллюстрировано на примере

Таблица 3

Распад метилфенилтриазена в присутствии аскорбиновой кислоты

№ опыта	Концентрация аскорбиновой кислоты в *мол/л*	Мол. соотношение диенол:триазен	Выделилось N_2 в % от теорет.	Количество непрореагировавших диенольных групп в % от теорет.
1	0,0257	1 : 4	15,4	73,5
2	0,0362	1 : 6	95,0	10,0
3	0,0177	1 : 5	33,0	47,5
4	0,0340	1 : 4	19,9	69,0

распада диазоаминобензола в присутствии диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (фиг. 2). Реакция сопровождается выделение 2 *мол* азота на 1 *мол* эфира и расходованием диенола *. Аналогичные результаты получены при изучении распада триазенов в присутствии аскорбиновой кислоты (фиг. 2). И в этом случае степень распада триазена соответствует количеству израсходованных диенольных групп (табл. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах применялся очищенный толуол, перегнанный над металлическим натрием. Метилфенилтриазен, диоксималеиновая кислота и ее эфир синтезировались нами по соответствующим методам [5, 7]. Опыты по определению содержания карбоксильных групп, а также по распаду триазенов в присутствии эфира диоксималеиновой кислоты проводились в колбах типа Церевитинова, соединенных с газовой бюреткой. При изучении распада триазенов в присутствии диоксималеиновой кислоты опыты проводились в трехгорлой колбе с мешалкой, снабженной капельной воронкой и соединенной с газовой бюреткой. Процесс заканчивался после того, как объем газа переставал изменяться. Выделившийся газ подвергался полному газовому анализу. В реакционной смеси по окончании реакции определялось содержание диенольных групп по Бертрану [8], или йодометрически, в свободные карбоксильные группы — титрованием щелочью.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в безводных углеводородных средах диоксималеиновая кислота и ее диэтиловый эфир, а также аскорбиновая кислота ускоряют распад триазенов. Реакция сопровождается выделением азота и алкилированием (арилированием) карбоксильных и диенольных групп.

* При распаде диазоаминобензола в присутствии диоксималеиновой кислоты в газе наряду с азотом содержится некоторое количество углекислого газа, что объясняется, по-видимому, декарбоксилированием образующегося тетрафенилового эфира диоксималеиновой кислоты.

2. Показано, что реакция распада триазенов под влиянием кислот может быть использована для волюметрического количественного метода определения карбоксильных групп в углеводородных средах, в частности в полимерах.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск и И. И. Радченко, Ж. общ. химии 26, 3403 (1956).
2. В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск и И. И. Радченко, Ж. общ. химии 26, 2972 (1956).
3. В. Я. Починок и О. И. Шевченко, Укр. хим. ж., т. XX, вып. 3, 289 (1954).
4. Б. А. Долгоплоск, П. Г. Угрюмов и В. А. Кроль, Докл. АН СССР, № 4, 757 (1954).
5. O. Dimroth, Ber. 38, 1, 670 (1905).
6. H. J. H. Fenton, J. Chem. Soc. 65, 899 (1894).
7. H. J. H. Fenton, J. Chem. Soc. 87, 805 (1905).
8. W. Bertrand, Bull. Soc. Chem. 35 [3], 1285 (1906).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

В. К. ЗВОРЫКИНА и О. Я. НЕЙЛАНД

О НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ γ-ЭТИЛ-β-N-КАРБЭТОКСИАМИНОКАПРИЛОВЫХ КИСЛОТ

В наших предыдущих работах с Родионовым были получены два диастереоизомера γ-этил-β-аминокаприловой кислоты $C_4H_9CH(C_2H_5)CH(NH_2)$-CH_2COOH, условно названные A_1 и A_2 [1], а также ряд их производных и продуктов превращений [2, 3]. При биологическом испытании некоторых из них было найдено, что γ-этил-β-уреидокаприловые кислоты $C_4H_9CH(C_2H_5)CH(NHCONH_2)CH_2COOH$ (преимущественно изомер A_2) обладают бактериостатическим действием в отношении кислотоупорных бактерий и патогенных грибков, а 4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидин

```
   C2H5      NH — CO
    |       /        \
C4H9CH — CH           NH
            \        /
             CH2 — CO
```

(изомер A_2) оказался активным in virto в отношении вирусов гриппа [2]. Довольно близкие по своим химическим реакциям изомеры A_1 и A_2 γ-этил-β-уреидокаприловой кислоты и 4 (1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидины показали значительно большее различие в отношении их биологических свойств.

Поэтому представляло интерес при дальнейшем исследовании провести параллельное сравнение химических и биологических свойств соединений этого типа, сохранив конфигурацию молекулы и введя заместители в функциональные группы. С этой целью мы получили диастереоизомерные (A_1 и A_2) γ-этил-β-(ω-фенилуреидо)каприловые кислоты, γ-этил-β-семикарбазидокаприловые кислоты и 1-фенил-4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидины. Для синтеза их была использована реакция, найденная Родионовым и Зворыкиной для амидов N-карбалкоксипроизводных β-аминокислот (а) [4], позднее распространенная на гидразиды (б) [5] и замещенные амиды ([6]), которая в общем виде может быть выражена схемой:

```
      NHCOOR'                      NH — CO                NHCONHR"
     /            C2H5ONa         /       \              /
R — CH           ————————→  RCH            NR" → RCH
     \            или NaOH        \       /              \
      CH2CONHR"                    CH2 — CO               CH2COOH
```

а) R″ = H   уреидокислота;
б) R″ = NH_2 семикарбазидокислота;
в) R″-алкил- или арил- → β- (ω-алкил- или арилуреидо) кислота.

Промежуточный продукт указанной реакции — замещенный 2,6-диоксогексагидропиримидин — может быть выделен, если проводить опыты

на холоду со спиртовым раствором алкоголята Na[4]. В случае анилида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты выделить 1-фенил-4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидины не удалось. Очевидно, наличие фенильного радикала затрудняло реакцию: на холоду с алкоголятом Na исходный продукт возвращался обратно; при нагревании происходило размыкание пиримидинового кольца с образованием γ-этил-β-(ω-фенилуреидокаприловой кислоты; выход ее (как изомера A_1, так и изомера A_2) составлял ~ 80%.

Изомерные 1-фенил-4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидины были получены нами замыканием γ-этил-β-(ω-фенилуреидо)каприловых кислот (A_1 и A_2) нагреванием их с соляной кислотой в условиях, описанных Родионовым и Вязковой [7].

Кроме реакции, указанной выше (схема 1), для сравнения выходов изомерные γ-этил-β-(ω-фенилуреидо)каприловые кислоты были также получены по методу Лонгфельда и Штиглица [8] при действии на γ-этил-β-аминокаприловые кислоты фенилизоцианата [3] и при гидролизе 1-фенил-4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидинов [4]. Суммарно весь цикл проведенных превращений может быть представлен схемой

$RCH(NH_2)-CH_2COOH \xrightarrow{ClCOOR'} RCH(NHCOOR')-CH_2COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{R'OH} RCH(NHCOOR')CH_2COOR'$

$RCH(NH_2)-CH_2COOH \xrightarrow{R''NCO}$ в

$RCH(NHCOOR')-CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2,\ NH_2C_6H_5} RCH(NHCOOR')CH_2CONHR''$

$RCH(NHCOOR')CH_2COOR' \xrightarrow{NH_2NH_2 \cdot H_2O,\ C_2H_5OH} RCH(NHCOOR')CH_2CONHR''$

$RCH(NHCOOR')CH_2CONHR'' \xrightarrow{NaOH\ или\ C_2H_5ONa}$ г; $RCH(NHCOOR')CH_2CONHR'' \xrightarrow{NaOH}$ г

в: $RCH(NHCONHR'')CH_2COOH \underset{HCl}{\overset{NaOH\ или\ C_2H_5ONa}{\rightleftarrows}}$ г: RCH–NH–CO–NR''–CO–CH_2 (цикл) $\xrightarrow{NaOH}$ б: $RCH(NHCONHR'')CH_2COOH$

в) γ-этил-β-(ω-фенилуреидо) каприловая кислота

г) 1-фенил (или амино) 4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидин

б) γ-этил-β-семикарбазидокислота

в и б) $R = C_4H_9CH(C_2H_5)-$, $R' = C_2H_5$; б) $R'' = NH_2$; в) $R'' = C_6H_5$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ-Этил-β-аминокаприловые кислоты (изомеры A_1 и A_2) и их карбоэтоксипроизводные были получены в условиях, описанных Родионовым и Зворыкиной [1].

Получение этиловых эфиров γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловых кислот A_1 и A_2

6,3 *г* N-карбэтоксипроизводного γ-этил-β-аминокаприловой кислоты (изомер A_1) кипятились 8 час. на водяной бане с 60 *мл* этилового спирта

и 5 *мл* концентрированной серной кислоты. После отгонки спирта остаток был разбавлен водой и извлечен эфиром. Эфирная вытяжка высушена Na_2SO_4; эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 4,4 *г* этилового эфира γ-этил-β-N-карбоэтоксиаминокаприловой кислоты (A_1) с. т. кип. 179—182° (12 *мм*), 63%.

В тех же условиях из 8,2 *г* карбэтоксипроизводного (A_2) получено 5,2 *г* этилового эфира γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (A_2) с т. кип. 176—178° (12 *мм*), 57%.

Получение гидразидов γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловых кислот (A_1 и A_2)

4,4 *г* этилового эфира γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (изомер A_1) кипятились 18 час. на водяной бане с 2,5 *г* гидразингидрата в 15 *мл* этилового спирта. Спирт был отогнан, остаток растерт с 20 *мл* воды, отфильтрован и перекристаллизован из 50%-ного спирта. Получено 3,25 *г* (изомера A_1) гидразида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты с т. пл. 112°. При повторной кристаллизации и просушивании при 70° температура плавления повысилась до 115° (бесцветные иглы) и больше не изменялась. Из маточника получено еще 0,7 *г* с т. пл. 105—107°.

В тех же условиях из 5,2 *г* этилового эфира γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (изомер A_2) и 2,7 *г* гидразингидрата получено 3,7 *г* (71%) гидразида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (изомер A_2) с т. пл. 87—92°; при перекристаллизации из 50%-ного спирта температура плавления повысилась до 94—95° и больше не изменялась (бесцветные иглы).

Найдено для изомера A_1 %: N 15,17; 15,30
Найдено для изомера A_2 %: N 15,34; 15,41
$C_{13}H_{27}N_3O_3$. Вычислено %: N 15,38

Получение γ-этил-β-семикарбазидокаприловых кислот A_1 и A_2

1,7 *г* гидразида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (A_1) было нагрето 5 мин. до кипения с 13 *мл* 10%-ного раствора NaOH. Раствор был охлажден и подкислен уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтрован, промыт эфиром и высушен при 70°. Получено 1,5 *г* γ-этил-β-семикарбазидокаприловой кислоты (A_1) с т. пл. 120° (~92%). После перекристаллизации из спирта температура плавления повысилась до 123° (бесцветные иглы). В тех же условиях из 1,7 *г* гидразида A_2 получено 0,5 *г* γ-этил-β-семикарбазидокаприловой кислоты (A_2) с. т. пл. 119° (бесцветные иглы) и из маточника 0,3 *г* с. т. пл. 110—112°; общий выход 53%.

Найдено для изомера A_1 %: C 54,39; 54,43; H 9,31; 9,43; N 17,37; 17,35
Найдено для изомера A_2 %: C 54,39; 54,15; H 9,31; 9,34; N 17,51; 17,48
$C_{11}H_{23}N_3O_3$. Вычислено %: C 53,87; H 9,38; N 17,14

Получение анилидов γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловых кислот A_1 и A_2

6,1 *г* изомера A_1 карбэтоксиаминокаприловой кислоты нагревались 3 часа при 40—45° с 4 *мл* тионилхлорида. Избыток $SOCl_2$ отогнан в вакууме, остаток растворен в 150 *мл* абсолютного эфира и к раствору при охлаждении добавлено по каплям 5 *мл* анилина. Эфир был отогнан, остаток обработан 100 *мл* 6%-ной HCl, отфильтрован и промыт горячей водой. После перекристаллизации из спирта и высушивания при 70—80° получено 53 *г* (70,8%) анилида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (изомер A_1) с т. пл. 133° (мелкие бесцветные иглы).

В тех же условиях из 5 *г* карбэтоксипроизводного изомера A_2 получено 4 *г* (63%) анилида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты A_2 с т. пл. 114° (бесцветные иглы из 50%-ного спирта)

Найдено для изомера A_1 %: N 8,64; 8,51
Найдено для изомера A_2 %: N 8,62; 8,48
$C_{18}H_{30}N_2O_3$. Вычислено %: N 8,38

Получение γ-этил-β-(ω-фенилуреидо)каприловых кислот A_1 и A_2

1) Из анилидов с NaOH в 50%-ном спирте. 1 *г* анилида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (A_1) кипятился 4 часа с 5 *мл* 20%-ного раствора NaOH и 5 *мл* этилового спирта. Раствор был разбавлен 50 *мл* воды, нагрет до кипения, отфильтрован и подкислен на конго. Выпавший осадок отфильтрован и перекристаллизован из спирта. Получено 0,48 *г* (52%) γ-этил-β-(ω-фенилуреидо) каприловой кислоты с т. пл. 173°. После повторной кристаллизации из спирта температура плавления повысилась до 175° (бесцветные иглы).

В тех же условиях из 1 *г* анилида (изомер A_2) получено 0,4 *г* γ-этил-β-(ω-фенилуреидо) каприловой кислоты с т. пл. 145_2 (мелкие бесцветные иглы из 25%-ного спирта) и 0,16 *г* непрореагировавшего аналида. Выход на вошедший в реакцию продукт 51%.

2) Из анилидов с алкоголятом натрия. 0,5 *г* анилида γ-этил-β-N-карбэтоксиаминокаприловой кислоты (A_1) кипятились 2 часа с 5 *мл* 10%-ного раствора алкоголята натрия. После разбавления водой раствор был отфильтрован и подкислен на конго. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и высушен при 100°. Получено 0,35 *г* (79%) γ-этил-β-(ω-фенил-уреидо)каприловой кислоты (A_1) с т. пл. 174°. Смешанная проба с образцом A_1 из предыдущего опыта расплавилась при 175°. В тех же условиях из 0,9 *г* анилида (A_2) получено 0,66 *г* (80%) γ-этил-β-(ω-фенилуреидо)каприловой кислоты (изомер A_2) с т. пл. 138°. После перекристаллизации из спирта температура плавления повысилась до 144°. Смешанная проба с образцом A_2, полученным в опыте (а), расплавилась при 145°.

Найдено для изомера A_1 %: N 9,01; 9,03
Найдено для изомера A_2 %: N 9,18; 9,19
$C_{17}H_{21}N_2O_2$. Вычислено %: N 9,11

3) Из γ-этил-β-аминокаприловых кислот (A_1 и A_2) и фенилизоцианата. К раствору 1,9 *г* γ-этил-β-аминокаприловой кислоты (A_1) в 20 *мл* 2,5%-ного раствора NaOH было добавлено по каплям при охлаждении льдом и перемешивании 1,3 *г* фенилизоцианата. Перемешивание продолжено еще 1 час при комнатной температуре, после чего добавлено 50 *мл* воды и нагрето до кипения. Охлажденный раствор был отфильтрован и подкислен на конго. Выпавший осадок отфильтрован, перекристаллизован из спирта и высушен при 100°. Получено вещества 1,1 *г* с т. пл. 175° и из маточника 0,3 *г* с т. пл. 173°. Общий выход 1,4 *г* (43%). Смешанная проба с образцом A_1 из опыта (1) не дала понижения температуры плавления.

В тех же условиях из 2,9 *г* аминокислоты (изомер A_2) получено 3 *г* γ-этил-β-ω-фенилуреидокаприловой кислоты (изомер A_2) с т. пл. 145°; выход 64%. Смешанная проба с образцом из опыта (1) расплавилась при 145°.

4) Из 1-фенил-4(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидина. 0,05 *г* 1-фенил-4-(-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидина A_1 кипятились 2 часа с 2 *мл* 10% NaOH и 2 *мл* этилового спирта. После нагревания было добавлено 4 *мл* воды; раствор отфильтрован и подкислен. Осадок отфильтрован, промыт водой и высушен при 100°. Получено 0,03 *г* γ-этил-β-(ω-фенилуреидо)кислоты (A_1) с т. пл. 175°. Смешанная проба с образцом A_1 из опыта [1] расплавилась при той же температуре.

Получение 1-фенил-4-(1′-этилпентил)-2,6-диокситетрагидропиримидинов A_1 и A_2

0,8 *г* γ-этил-β-(ω-фенилуреидо) каприловой кислоты (A_1) кипятились 2 часа с 15 *мл* 17%-ной HCl и 5 *мл* ледяной уксусной кислоты. После нагревания было прибавлено 15 *мл* воды. Через час выпавший осадок отфильтрован и обработан при нагревании до 60—65° 10%-ным раствором бикарбоната натрия. После охлаждения нерастворившийся продукт был отфильтрован, промыт водой, перекристаллизован из спирта и высушен при 80°. Получено 0,36 *г* (47%) 1-фенил-4-(1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидина с т. пл. 140° (бесцветные призмы).

В тех же условиях из 0,35 *г* изомера A_2 γ-этил-β-(ω-фенилуреидо) каприловой кислоты при кипячении в продолжение 5 час. с 3 *мл* 17%-ной HCl и 3 *мл* ледяной уксусной кислоты получено 0,14 *г* 1-фенил-4- (1-этилпентил)-2,6-диоксогексагидропиримидина A_2 с т. пл. 133° (бесцветные мелкие иглы из спирта)

Найдено для изомера A_1 %: N 9,982; 9,821
Найдено для изомера A_2 %: N 9,92; 9,91
$C_{17}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: N 9,72

ВЫВОДЫ

Для двух диастереоизомерных γ-этил-β-аминокаприловых кислот (A_1 и A_2) синтезированы следующие, не описанные в литературе производные: этиловые эфиры N-карбэтоксипроизводных (A_1 и A_2); гидразиды N-карбэтоксипроизводных (A_1 и A_2); анилиды N-карбэтоксипроизводных (A_1 и A_2) и продукты их превращений: γ-этил-β-(ω-фенилуреидо) каприловые кислоты (A_1 и A_2), γ-этил-β-семикарбазидокаприловые кислоты (A_1 и A_2) и 1-фенил-4-(1-этилпентил-2,6-диоксогексагидропиримидины (A_1 и A_2).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Ж. общ. химии 26, 793 (1956).
2. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Ж. общ. химии 26, 1165 (1956).
3. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина и Н. Е. Кожевникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 452.
4. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Докл. АН СССР 65, 853 (1949).
5. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Докл. АН СССР 85, 379 (1952).
6. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 333.
7. В. М. Родионов и С. А. Вязкова, Ж. общ. химии 3, 628 (1933).
8. J. Longfield, Stieglitz, Amer. Chem. J. 15, 504 (1893).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 16. О ПОДВИЖНОСТИ β-АЛКОКСИГРУПП В ЭТИЛАЛКИЛ- И АРИЛСУЛЬФИДАХ

Подвижность заместителей, находящихся в β-положении к атому серы, проявляющаяся в ряде их нуклеофильных реакций замещения, общеизвестна. Очень большое число работ * посвящено реакциям гидролиза β-хлор- и бромэтилалкил (арил) сульфидов и иприта [1], замены в них галоида на другие атомы [2], а также реакциям гидрохлорирования β-оксиэтилалкил(арил)сульфидов [3]. На основании кинетических данных можно утверждать, что легкость этих реакций замещения и особенно реакций гидролиза и сольволиза β-хлорэтилалкилсульфидов и иприта объясняется промежуточным образованием этиленсульфониевых ионов [4]. Существование таких ионов объясняет также некоторые реакции изомеризации и пространственной перегруппировки, имеющие место при гидрохлорирования β-оксизамещенных сулфидов [5] и ацетолизе β-галоидзамещенных пропиларилсульфидов [6].

Нам не удалось, однако, обнаружить работ, в которых бы с этой точки зрения освещался вопрос о реакциях замещения алкокси-групп в β-алкоксиэтилсульфидах. Единственное указание Кретова [7] свидетельствовало как будто о том, что ββ′-диалкоксидиэтилсульфиды не отличаются от других эфиров первичных спиртов, так как легко расщепляются йодистым и бромистым водородом, но плохо реагируют с соляной кислотой даже при кипячении.

Ранее в совместных с Шапиро работах [8, 9] были найдены методы синтеза различных β-алкоксиэтил- и ββ′диалкоксидиэтилсульфидов, исходя из простых виниловых эфиров (уравнения (1, 2)):

$$ROCH = CH_2 + R_1SH \rightarrow ROCH_2CH_2SR'. \quad (1)$$

$$2ROCH = CH_2 + H_2S \rightarrow (ROCH_2CH_2)S. \quad (2)$$

Как и следовало ожидать, при систематическом изучении поведения алкоксигруппы в этих веществах по отношению к хлористому водороду была обнаружена чрезвычайная ее подвижность. Действие избытка хлористого водорода в среде диоксана при атмосферном давлении и невысоких температурах (20—50°) приводит достаточно быстро (20—25 час.) к установлению равновесия (уравнение (3), сильно сдвинутого в сторону образования продукта гидрохлорирования:

$$ROCH_2CH_2SAlK + HCl \rightleftarrows ClCH_2CH_2SAlK + ROH. \quad (3)$$

Таким образом, с выходом до 70—80% легко образуются соответствующие хлориды. Такая подвижность алкоксигрупп не характерна для обыч-

---

* Литература здесь так обширна, что авторы настоящего сообщения, конечно, не претендуют на полное цитирование опубликованных работ.

ных алифатических эфиров первичных спиртов, которые, как правило, расщепляются хлористым водородом только в очень жестких условиях [10]. Очевидно, и механизмы этих двух реакций существенно различаются. В то время как расщепление эфиров идет обычно через образование ионов оксониевого типа [10], все найденные нами закономерности для β-алкоксиэтилсульфидов хорошо объясняются, если допустить образование этиленсульфониевых ионов:

$$\mathrm{RSCH_2{-}CH_2OR} \xrightarrow{H^{\cdot}} \left[\mathrm{CH_2{-}CH_2 \underset{}{\diagdown\!\!\diagup}} \mathrm{S^{+}R_1}\right]\overline{\mathrm{OR}} \underset{}{\overset{\mathrm{HCl}}{\rightleftarrows}} \left[\mathrm{CH_2{-}CH_2} \diagdown\!\!\diagup \mathrm{S^{+}R}\right]\mathrm{Cl^{-}} + \mathrm{ROH}. \qquad (4)$$

Легкость обмена алкоксигруппы на хлор существенно зависит от строения второй части молекулы (R). Так, 1-бутокси-2-фенилмеркаптоэтан вовсе не реагирует с HCl без повышения давления и для замены его алкоксигруппы требуется нагревание до 60—70° с избытком хлористого водорода в запаянной ампуле. Очевидно, взаимодействие электронов фенильного кольца со свободными электронами атома серы затрудняет образование и распад тиониевого иона *. В случае ββ′-дибутоксидиэтилсульфида реакция с HCl распадается на две ступени подобно тому, как гидролиз ββ′-дихлордиэтилсульфида кинетически может быть разделен на две ступени [4]. Первая бутоксигруппа легко отщепляется при действии HCl в мягких условиях:

$$(\mathrm{C_4H_9OCH_2CH_2})_2\mathrm{S} + \mathrm{HCl} \rightleftarrows (\mathrm{ClCH_2CH_2})(\mathrm{C_4H_9OCH_2CH_2})\mathrm{S} + \mathrm{C_4H_9OH}. \qquad (5)$$

Введение одного атома хлора, очевидно, затрудняет образование необходимых для дальнейшей реакции ионов

$$\left[\mathrm{CH_2{-}CH_2} \diagdown\!\!\diagup \mathrm{{}^{+}SCH_2CH_2Cl}\right]\mathrm{OC_4H_9},$$

так как более легко образуются ионы

$$\left[\mathrm{CH_2{-}CH_2} \diagdown\!\!\diagup \mathrm{{}^{+}SCH_2CH_2OC_4H_9}\right]\overline{\mathrm{Cl}}.$$

При нагревании в запаянной ампуле с избытком хлористого водорода может быть замещена и вторая бутоксигруппа:

$$(\mathrm{C_4H_9OCH_2CH_2})(\mathrm{ClCH_2CH_2})\mathrm{S} + \mathrm{HCl} \rightleftarrows (\mathrm{ClCH_2CH_2})_2\mathrm{S} + \mathrm{C_4H_9OH}. \qquad (6)$$

Условия синтеза и выходы различных алкил(арил) сульфидов показаны в табл. 1. Полученные вещества были, в частности, использованы в работе, произведенной совместно с Кабачником, Мастрюковой и сотрудниками [11], для синтеза инсектицидных веществ путем алкилирования солей диалкилдитиофосфорных кислот.

* Этой же причиной объясняется известная из литературы устойчивость β-хлорэтиларилсульфидов по сравнению с β-хлорэтилалкилсульфидами [1].

Таблица 1

Синтез β-хлорэтилалкил(арил) сульфидов из соответствующих β-бутоксипроизводных

Формула: исходного β-бутоксипроизводного	Формула: полученного β-хлорида	Метод синтеза*	Условия реакции: HCl в молях на моль бутоксисульфида	Условия реакции: температура в °C	Условия реакции: время в час.	Состав реакционной смеси: непрореагировавший β-бутоксисульфид в %	Состав реакционной смеси: выход хлорида в % к прореагиров. бутоксипроизводному
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_2H_5$	$ClCH_2CH_2SC_2H_5$	а	**	40—50 18—20	3 21	12—15	65—70
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_2H_5$	$ClCH_2CH_2SC_2H_5$	б	2,3	60—70 18—20	14 58	60	60
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_2H_5$	$ClCH_2CH_2SC_2H_5$	б	4,0	60—70 18—20	9 63	5	70—75
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_4H_9$	$ClCH_2CH_2SC_4H_9$	а	**	30—50 18—20	3 21	5	75—80
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_6H_5$	$ClCH_2CH_2SC_6H_5$	а	**	40—50 18—20	9 39	91	—
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_6H_5$	$ClCH_2CH_2SC_6H_5$	б	2,5	60—70 18—20	14 58	85	10
$C_4H_9OCH_2CH_2SC_6H_5$	$ClCH_2CH_2SC_6H_5$	б	5,0	60—70 18—20	9 63	10	82
$C_4H_9OCH_2CH_2$ $\rangle S$ $C_4H_9OCH_2CH_2$	$ClCH_2CH_2$ $\rangle S$ $C_4H_9OCH_2CH_2$	1а	**	25—30	6	95	—
$C_4H_9OCH_2CH_2$ $\rangle S$ $C_4H_9OCH_2CH_2$	$ClCH_2CH_2$ $\rangle S$ $C_4H_9OCH_2CH_2$	а	**	40—60 15—18	4 20	10—20	70—75
$ClCH_2CH_2$ $\rangle S$ $C_4H_9OCH_2CH_2$	$ClCH_2CH_2$ $\rangle S$ $ClCH_2CH_2$	в	6,0	60—70 18—20	14 58	—	80

* Соответствующее β-бутоксипроизводное: а) обрабатывалось газообразным HCl в среде диоксана (колба с мешалкой); б) нагревалось в запаянной ампуле с HCl в диоксане (подробнее см. в Экспериментальной части).

** В опытах при методе «а» количество HCl строго не учитывалось, однако, если учесть взятые объемы диоксана и растворимость в нем HCl (25—27 вес. %), то его можно считать, не меньшим, чем 5—7 *мол* на 1 *моль* β-бутоксипроизводного.

Исходные β-алкоксипроизводные [1-алкокси, 2-алкил(арил) меркаптоэтаны] получались по реакции между виниловыми эфирами и меркаптанами (уравнение (2)), условия проведения которой потребовали в связи с настоящей работой некоторого уточнения.

Ранее было показано [8], что при длительном нагревании этилмеркаптана с винилалкиловыми эфирами в присутствии следов кислорода * присоединение меркаптана идет против правила Марковникова. Если проводить реакцию на воздухе, то образуются смеси, содержащие также различные количества изомерного монотиоацеталя:

$$ROCH = CH_2 + C_2H_5SH \begin{array}{l} \nearrow ROCH_2CH_2SC_2H_5 \\ \searrow CH_3CH\begin{array}{l} \diagup SC_2H_5 \\ \diagdown OR \end{array} \end{array} \qquad (7)$$

* Реагирующие вещества предварительно замораживались в ампуле, которая затем откачивалась до 1—5 *мм* рт. ст. и запаивалась.

В настоящей работе мы установили, что для ускорения реакции винилалкиловых эфиров с этилмеркаптаном и преимущественного получения необходимых 1-алкокси-2-этилмеркаптоэтанов можно вести процесс в присутствии 0,2—0,5 вес. % динитрила азоизомасляной кислоты при непродолжительном нагревании. Гидроперекись изопропилбензола при комнатной температуре не оказывает катализующего действия. Интересно, что эта реакция сильно ускоряется в присутствии влаги. Увлажненный этилмеркаптан в отсутствие инициатора быстро и количественно присоединяется к винилалкиловым эфирам против правила Марковникова, иногда даже с повышением температуры. Однако эта реакция настолько чувствительна по отношению к ничтожным примесям, что является трудно воспроизводимой, и поэтому синтез лучше вести в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Более активные меркаптаны — бутилмеркаптан и тиофенол — легко присоединяются против правила Марковникова и без внесения инициаторов. Некоторые константы и выходы полученных

Таблица 2

1-Алкокси, 2-алкил(арил)меркаптоэтаны

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$C_2H_5OCH_2CH_2SC_2H_5$	78—78,5 (35)	1,4507	0,9126	39,57	39,52	95—98
2	$C_4H_9OCH_2CH_2SC_2H_5$	55—57 (3)	1,4520	0,8979	48,77	48,78	95—98
3	$C_2H_5OCH_2CH_2SC_4H_9$	74,5—75 (7)	1,4530	0,8945	49,05	48,78	88
4	$C_4H_9OCH_2CH_2SC_4H_9$	101—102 (7)	1,4542	0,8873	58,15	57,99	94
5	$C_2H_5OCH_2CH_2SC_6H_5$	117—118 (7)	1,5432	1,0401	55,26	54,39	90
6	$C_4H_9OCH_2CH_2SC_6H_5$	128—128,5 (5)	1,5281	1,0064	64,36	64,63	96

1-алкокси-2-алкил(арил)меркаптоэтанов приведены в табл. 2, куда включены также ранее описанные [8] 1-этокси- и 1-бутокси-2-этилмеркаптоэтаны. Все эти вещества, согласно данным титрования NaOH после обработки спиртовым раствором сулемы [12], или вовсе не содержат изомерных 1,1-замещенных этанов, или содержат их не более чем 2—5%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез 1-алкокси-2-алкил (арил)меркаптоэтанов

Во всех опытах использовались очищенные и перегнанные непосредственно перед опытом виниловые эфиры и меркаптаны. Все реакции проводились в избытке винилового эфира.

1. **1-Бутокси-2-этилмеркаптоэтан.** 20 *г* (0,2 *мол*) винилбутилового эфира, 6,2 *г* (0,1 *мол*) этилмеркаптана, 0,1 *г* динитрила азоизомасляной кислоты запаивались в ампулу, предварительно продутую сухим азотом, и нагревались при 60° 6 час. Через сутки избыточный винилбутиловый эфир (9,7 *г*) отогнан в вакууме и собран в охлажденной ловушке. Из остатка получено 15,6 *г* (96,3% от теорет.) 1-бутокси-2-этилмеркаптоэтана с т. кип. 87—88,5° (11 *мм*) и n_D^{20} 1,4521, т. е. вполне соответствующего по свойствам описанному ранее [8] продукту; содержит по данным титрования [12] менее 2% изомерного 1-бутокси-1-этилмеркаптоэтана. Некоторые из опытов при других условиях приведены в табл. 3.

2. **1-Бутокси-2-бутилмеркаптоэтан.** 20 *г* (0,2 *мол*) винилбутилового эфира и 9,0 *г* (0,1 *мол*) бутилмеркаптана запаяны в предварительно продутую сухим азотом ампулу и нагреты 6 час. при 60°. Получено 17,3 *г*

(93,5%) 1-бутокси-2-бутилмеркаптоэтана с т. кип. 110—112° (8 *мм*), содержащего по титрованию 4—5% 1,1-изомера.

Найдено %: C 63,51; 63,06; H 11,68; 11,67; S 17,15; 16,95
$C_{10}H_{22}OS$. Вычислено %: C 63,09; H 11,67; S 16,95

Если проводить реакцию при тех же соотношениях исходных веществ, но без нагревания, то через 48 час. получают 96% от теорет. смеси бутоксибутилмеркаптоэтанов с содержанием 14—15% 1,1-изомера.

Таблица 3

Реакция между винилбутиловым эфиром и этилмеркаптаном

Взято в реакцию (в молях)		Инициатор (в вес. %)	Условия реакции		Суммарный выход в %	Продукты реакции (состав в %)	
в. б. э.	э. м.		температура в °C	время в час.		1,2-замещ.	1,1-замещ.
0,2	0,1	—	20—22	70	27	85,2	14,8
0,2	0,1	Вода ~ 0,1%	20—22	24	99	97,5	2,5
0,2	0,1	Гипериз 2,5%	20—22	24	12,4	31,5	68,5

3. 1-Этокси-2-бутилмеркаптоэтан. Получен тем же способом (что и в п. 2) из бутилмеркаптана и винилэтилового эфира; выход 88%; не содержит 1,1-изомера; т. кип. 74,5—75° (7 *мм*)

Найдено %: C 59,11; 59,02; H 11,17; 11,19; S 19,63; 19,70
$C_8H_{18}OS$. Вычислено %: C 59,29; H 11,18; S 19,76

4. 1-Этокси-2-фенилмеркаптоэтан. Получен тем же способом из тиофенола и винилэтилового эфира; выход 90%; т. кип. 117—118° (7 *мм*); не содержит 1,1-изомера

Найдено %: C 65,76; 65,87; H 7,75; 7,78; S 17,45; 17,44
$C_{10}H_{14}OS$. Вычислено %: C 65,89; H 7,74; S 17,59

5. 1-Бутокси-2-фенилмеркаптоэтан. Получен тем же способом из тиофенола и винилбутилового эфира; выход 90—96%; т. кип. 128—128,5° (5 *мм*); содержит 3—5% 1,1-изомера

Найдено %: C 68,85; 68,20; H 8,44; 8,44; S 14,96; 15,07
$C_{12}H_{18}OS$. Вычислено %: C 68,52; H 8,63; S 15,25

II. Синтез β-хлорэтилалкил(арил)сульфидов

Для всех опытов в качестве исходных использовались 1-бутокси-2-алкил(арил)меркаптоэтаны. С соответствующими этоксипроизводными реакция идет легко, однако при этом образуются смеси веществ, слишком мало отличающихся по температурам кипения. Все выходы вычислены на вошедший в реакцию 1-бутокси-2-алкил(арил)меркаптоэтан.

1. 1-Хлор-2-этилмеркаптоэтан. 30 *мл* диоксана насыщено сухим HCl при перемешивании в трехгорлой колбе с обратным холодильником. Температура повысилась до 50°. Добавлено 10 *г* (0,062 *мол*) 1-бутокси-2-этилмеркаптоэтана. Пропускание HCl и перемешивание проводились при этой же температуре еще 3 часа, оставлено на ночь. Через сутки избыточный

HCl удален продуванием сухого воздуха, а диоксан и образовавшийся бутанол отогнаны в вакууме 60—80 *мм;* далее получены:

Фр. I, 40—68° (47 *мм*); 1 *г*
Фр. II, 68—71° (47 *мм*); 5,1 *г*
Фр. III, 71—113° (47 *мм*); 0,2 *г*
Фр. IV, 113—115° (47 *мм*); 1,2 *г*

1-Хлор-2-этилмеркаптоэтан (фр. II, выход 66%) после повторных разгонок имел т. кип. 78—79° (52 *мм*); n_D^{20} 1,4878; d_4^{20} 1,0689; найдено *MR* 31,58; вычислено *MR* 33,51. Литературные данные [13]: т. кип. 63—65° (47 *мм*); d_4^{25} 1,0663.

Фр. IV представляет непрореагировавший сульфид.

2. 1-Хлор-2-бутилмеркаптоэтан. Таким же образом из 23 *г* 1-бутокси-2-бутилмеркаптоэтана в 50 *мл* диоксана получено 15,1 *г* 1-хлор-2-бутилмеркаптоэтана с т. кип. 111—114° (16 *мм*); выход 81,9%. После повторных разгонок вещество имело т. кип. 66° (5 *мм*), 73° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4828; d_4^{20} 1,0164; найдено *MR* 42,85; вычислено *MR* 42,745. Литературные данные [13]: т. кип. 58—59 (1 *мм*); d_4^{25} 1,0122.

3. 1-Хлор-2-β-бутоксиэтилмеркаптоэтан. Таким же способом из 30 *г* (0,11 *мол*) ββ'-дибутоксидиэтилсульфида (полученного действием H_2S на винилбутиловый эфир [9]) и 90 *мл* диоксана получено 17,0 *г* (72%) 1-хлор-2-(β-бутокси)этилмеркаптоэтана с т. кип. 98—101° (3 *мм*). После повторных разгонок вещество имело: т. кип. 101—102° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 1,0337; найдено *MR* 53,86; вычислено *MR* 53,62

Найдено %: S 16,21; 16,20; Cl* 16,94; 17,1
$C_8H_{17}OSCl$. Вычислено %: S 16,29; Cl 18,02

4. 1-Хлор-2-фенилмеркаптоэтан. 1-Бутокси-2-фенилмеркаптоэтан при обработке (аналогичной пп. 1—3) возвращался нацело в неизмененном виде. Для синтеза хлорида в ампулу, снабженную тройником с опущенным через ее горло капилляром, помещено 20,3 *г* (0,1 *мол)* 1-бутокси-2-фенилмеркаптоэтана, 25 *мл* диоксана и при охлаждении нижней части ампулы жидким азотом в ней сконденсировано 18,3 *г* (0,5 *мол)* сухого хлористого водорода. Охлажденная ампула запаяна и оставлена на сутки при комнатной температуре (в толстостенной металлической трубе), а затем нагрета при 60—70° в течение 9 час. При разгонке ** (через 3 дня от начала опыта) получено 14,2 *г* (82%) 1-хлор-2-фенилмеркаптоэтана с т. кип. 114,5—116° (7 *мм*). После повторных разгонок вещество имело: т. кип. 90—91° (1 *мм*), n_D^{20} 1,5814; d^{20} 1,1735; найдено *MR* 49,18; вычислено *MR* 48,38. Литературные данные [13]: т. кип. 88—89° (0,637); d^{25} 1,1769.

5. β,β'-Дихлордиэтилсульфид. 9,8 *г* (0,05 *мол*) 1-хлор-2-(β-бутокси)этилмеркаптоэтана и 20 *г* диоксана помещено в ампулу, куда сконденсировано 11 *г* (0,31 *мол*) сухого хлористого водорода. Нагревание проводилось в течение 14 час. при 60—70°. При разгонке получено 6,1 *г* (80% от теорет.) ββ'-дихлордиэтилсульфида с т. кип. 79—80° (2,5 *мм*).

ВЫВОДЫ

1. Уточнены условия реакции между винилалкиловыми эфирами и меркаптанами, позволяющие получать главным образом продукты присо-

---

* Хлор определялся алкалиметрически по обратному титрованию щелочи после встряхивания навески хлорида в течение 4 час. с избытком 0,1 *N* водного едкого натра. Определение, вероятно, не вполне количественное.

** Перед разгонкой продукта предварительно испарялся избыток HCl, для чего ампула охлаждалась жидким азотом, вскрывалась и постепенно доводилась до комнатной температуры.

единения против правила Марковникова. Получен с хорошим выходом ряд 1-алкокси-2-алкил(арил)меркаптоэтанов.

2. Показано, что в 1-алкокси-2-алкил(арил)меркаптоэтанах алкоксигруппа может быть легко замещена на хлор. Синтезирован ряд 1-хлор-2-алкил(арил)меркаптоэтанов по следующей последовательности реакций:

$$C_4H_9OCH = CH_2 \xrightarrow{RSH} C_4H_9OCH_2CH_2SR \xrightarrow{HCl} ClCH_2CH_2SR.$$

3. Предположено, что реакция протекает через образование этиленсульфониевого иона, что позволяет понять найденную в работе зависимость легкости обмена алкоксигруппы от строения других частей исходного сульфида.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Peters E., Walker, Biochem. J. 17, 260 (1923); G. M. Bennet, W. A. Berry, J. Chem. Soc. 1927, 1676; W. R. Kirner, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2745 (1926); 50, 2446 (1928); G. Baddley, C. M. Bennett, J. Chem. Soc. 1933, 261; E. Mohler, Helv. chim. acta 24, 564 (1941); 25, 859 (1942); W. U. Stein, S. Moore, M. Bergmann, J. Organ. Chem. 11, 664 (1946); H. Böhme, K. Sell, Ber. 81, 123 (1948).
2. W. R. Kirner, G. H. Richter, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3409 (1929); G. Baddley, C. M. Bennett, J. Chem. Soc. 1933, 261.
3. M. Bennett, A. N. Mosses, J. Chem. Soc. 1931, 2956.
4. P. D. Bartlett, C. G. Swain, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1406 (1949).
5. R. C. Fuson, Ch. C. Price, D. M. Burness, J. Organ. Chem. 11, 477 (1946).
6. A. J. Havlick, N. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1207 (1956).
7. А. Е. Кретов, Ж. Русск. физ.-хим. о-ва 61, 2345 (1929).
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 357.
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 303.
10. R. L. Burwell (Jr), Chem. Rev. 54, 615 (1954).
11. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Д. М. Пайкин, М. Н. Шабанова и И. М. Гампер, Докл. АН СССР 109, 777 (1956).
12. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 438.
13. T. P. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. 33, 2070 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ, М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 12. ВИНИЛОВЫЙ ЭФИР N-(β-ОКСИЭТИЛ)ПИРРОЛИДОНА

За последние годы был синтезирован ряд азотсодержащих виниловых соединений, обладающих интересными свойствами, например виниллактамы (1) [1] и виниловые эфиры β-этаноламинов (II) [2]

$$CH_2 = CHN\underbrace{\ (CH_2)_nCO}\quad (I)\ (\text{где } n - 3,\ 4,\ 5),$$

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2N\begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2 \end{matrix}\quad (II)\ (\text{где } R_1 \text{ и } R_2 - C_6H_5,\ C_2H_5,\ H \text{ в различных сочетаниях})$$

Представляло интерес синтезировать виниловые эфиры N-(β-оксиэтил)-лактамов и изучить их свойства по сравнению с виниловыми эфирами N-замещенных-β-этаноламинов, с одной стороны, и винилактамами — с другой. В данной статье описан виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пирролидона (III)

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2N\underbrace{\ (CH_2)_3CO}.\quad (III)$$

Синтезировать виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пиперидона не удалось. При попытке получить исходный N-(β-оксиэтил)пиперидон по методике, аналогичной для синтеза N-(β-оксиэтил)пирролидона [3], наблюдалось образование продукта, представляющего, по-видимому, N-(β-оксиэтил)-амид δ-оксивалериановой кислоты в результате раскрытия шестичленного цикла

$$1.\ \overbrace{(CH_2)_4COO} + NH_2CH_2CH_2OH \rightarrow \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} - (CH_2)_3C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow NHCH_2CH_2OH} \end{matrix}$$

Виниловый эфир (III) был получен с хорошим выходом (70%) при винилировании N-(β-оксиэтил)пирролидона в присутствии как алкоголята натрия, так и едкого кали в качестве катализатора. Как известно, винилирование пирролидона (I) протекает гладко лишь в присутствии заранее приготовленной щелочной соли этого лактама. Так как из класса виниловых эфиров β-этаноламинов наиболее близок по своему строению к эфиру (III) виниловый эфир β-(дифениламино)этанола, то представлялось целесообразным сравнить между собой именно эти соединения.

β-(Дифениламино)этанол винилируется с хорошим выходом в присутствии едкого кали или алкоголята калия (выход 65—75%) [2]. Было найдено, что виниловый эфир (III) количественно гидролизуется 2%-ной серной кислотой при температуре 23—25° в течение 30 мин. (в отсутствие кислоты на 57%). В этих же условиях винилпирролидон гидролизуется

на 85% [4]. В присутствии каталитических количеств концентрированн[ой] соляной кислоты виниловый эфир (III) присоединяет спирты. Так, п[ри] взаимодействии с бутанолом получен бутил-N-(этилпирролидонил)ац[е]таль (IV). Наряду со смешанным ацеталем, в результате его диспропорционирования, выделены соответствующие симметричные ацетали: ди-N-(этилпирролидонил)ацеталь (V) (28%) и дибутилацеталь.

$$2.\ CH_2=CHOCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO} + C_4H_9OH \rightarrow CH_3CH(OC_4H_9)OCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO}\quad (IV)$$

$$3.\ 2CH_3CH(OC_4H_9)OCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO} \rightarrow CH_3CH[OCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO}]_2 + CH_3CH(OC_4H_9)_2\quad (V)$$

В указанных выше условиях присоединение спиртов к виниллактамам (н[а] примере винилкапролактама) проходит с низким выходом (≈10%) [5], а при взаимодействии винилового эфира β-(дифениламино)этанола с спиртами, хотя и образуются смешанные ацетали, они неустойчивы и ту[т] же претерпевают ряд превращений — диспропорционирование и разло[жение] смешанных ацеталей [2].

Весьма интересным является термический распад смешанного аце[]таля (IV), в результате которого выделены: винилбутиловый эфир, бута[]нол, ацеталь (V). По всей вероятности, распад ацеталя (IV) протекае[т] одновременно в двух направлениях (*а* и *б*, уравнение 4). Образующиес[я] винилбутиловый эфир и бутанол отгоняются в процессе реакции, а вини[]ловый эфир (III) и N-(β-оксиэтил)пирролидон, вступая во взаимодей[]ствие, дают ацеталь (V)

$$4.\ CH_3CH(OC_4H_9)OCH_2CH_2\underline{NCO(CH_2)_3} \begin{cases} \xrightarrow{a} CH_2=CHOC_4H_9 + OHCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO} \\ \xrightarrow{б} CH_2=CHOCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO} + C_4H_9OH \end{cases}$$

$$5.\ CH_2=CHOCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO} + OHCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH[OCH_2CH_2\underline{N(CH_2)_3CO}]_2$$

Было показано, что алкоксиэтилиденкапролактамы $CH_3CHOR\overline{N(CH_2)_5CO}$ при термическом распаде образуют спирт и виниллактам (направление *б*) [5], а ацетали строения

$$CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

уже при перегонке в вакууме (2—3 *мм*) наряду с продуктами диспропорционирования дают продукты распада — винилалкиловый эфир и дифениламиноэтанол [4] (направление *а*).

При взаимодействии с HCl винилового эфира N-(β-оксиэтил)пирролидона образуется неустойчивый продукт (VI), который уже при хранении в течение 4 дней полностью превращается в хлоргидрат оксиэтилпирролидона.

Ввиду большой неустойчивости вещества (VI) выделить его в чистом виде и установить строение не удалось. Возможно, что при взаимодействии HCl с виниловым эфиром (III) образуется смесь следующих веществ:

$$CH_3CHClOCH_2CH_2\overline{N(CH_2)_3CO};\quad CH_3CHClOCH_2CH_2\overline{N(CH_2)_3CO}\cdot HCl;\quad CH_2=CHOCH_2CH_2\overline{N(CH_2)_3CO}\cdot HCl$$

С целью выяснения склонности винилового эфира N-(β-оксиэтил) пирролидона к полимеризации изучалось его отношение к нагреванию, действию перекиси водорода и динитрила азоизомасляной кислоты. Найдено, что под влиянием 30%-ной перекиси водорода этот эфир полимеризуется с небольшим выходом (до 34%). В условиях, в которых винилпирролидон полимеризуется с выходом 62% [6], виниловый эфир (III) образует полимер лишь с выходом 8%. Лучшие результаты получены при полимеризации под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (табл. 1). Как видно из табл. 1, с уменьшением количества применяемого катализатора возрастает относительная вязкость полимера, но падает выход, а с увеличением продолжительности процесса выход повышается.

Таблица 1

Полимеризация винилового эфира N-(β-оксиэтил)пирролидона, инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты, температура 60°*

№ по пор.	Количество взятого инициатора в % к мономеру	Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в %	$\eta^{25}_{отн}$ 3%-ного водного раствора
1	0,5	36	31,7	1,4069
2	1	36	43,0	1,3530
3	0,5	100	38,8	1,4990
4	1	100	50,4	1,3806

* Термополимеризация винилового эфира N-(β-гидроксиэтил)пирролидона в этих условиях не происходит.

Установлено, что виниловый эфир (III) не образует термополимеров при 60° за 100 час., при 140—145° в течение 7 час. образуется полимер с выходом 8%, а при 270—300° в течение 3 час. образуется полимер с выходом 34%.

Таким образом, из проведенного исследования видно, что виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пиролидона более реакционноспособен в ионных реакциях и менеее активен в радикальных по сравнению с виниллактамами. При сопоставлении этого эфира с виниловым эфиром β-(дифениламино)-этанола следует отметить, что эти соединения обладают весьма близкими свойствами, особенно в ионных реакциях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез винилового эфира N-(β-оксиэтил)пирролидона

Исходный N-(β-оксиэтил)пирролидон получен конденсацией моноэтаноламина с бутиролактоном [3] и обладал т. кип. 138—139° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,4961; d_4^{20}1,1423. Литературные данные: т. кип. 142—143° (2,3 *мм*) [3]. В стальной автоклав (емкостью 2 *л*), содержащий 103,0 *г* N-(β-оксиэтил)пирролидона, 100 *мл* сухого диоксана, 4 *г* порошкообразного едкого кали вводили (под давлением 17—18 *атм*) ∼ 2 *мол* ацетилена и нагревали 12 час. при 150—160°. При обработке продукта реакции сухим серным эфиром (400 *мл*) осаждалась смолистая часть, которую отделяли от фильтрата. По отгонке растворителей остаток разгоняли в вакууме.

Фр. I, 112—135° (4,5 *мм*); 98,5 *г*
Фр. II, 150—159° (6 *мм*); 3,25 *г*
Остаток смолы 15,5 *г*

При повторной перегонке фракции I выделено 86,7 *г* (70%) виниловог эфира N-(β-оксиэтил)пирролидона с т. кип. 100,5—102° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4876 d_4^{20} 1,0630; найдено *MR* 42,03; вычислено *MR* 42,07

Найдено %: C 61,57; 61,63; H 8,59; 8,35; N 9,05; 9,07
$C_8H_{13}O_2N$· Вычислено %: C 61,91; H 8,44; N 9,02

Полученный виниловый эфир (III) дает характерную йодоформенную реакцию [7]. Гидролиз винилового эфира (III) в среде 0,2 *N* раствора бисульфата натрия (навеска ~ 0,2 *г*, температура 23—25°, продолжительность 30 мин.) протекает на 57%; в аналогичных условиях, но с добавлением 2%-ной серной кислоты процент гидролиза составляет 99—99,5 *.

2. Взаимодействие винилового эфира N-(β-оксиэтил)пирролидона с бутанолом

К смеси 15,5 *г* винилового эфира (III) и 7,4 *г* бутанола при перемешивании прибавляли одну каплю (0,03 *г*) конц. соляной кислоты, при этом наблюдался самопроизвольный разогрев до 60°. Затем реакционную массу нагревали 4 часа при 90—93°, нейтрализовали поташом и разгоняли. В результате ряда разгонок выделено:

1) 9,0 *г* (43,7%) бутил-N-(этилпирролидонил)ацеталя; т. кип. 130—133° (1,8 *мм*); n_D^{20} 1,4615; d_4^{20} 1,0136; найдено *MR* 62,13; вычислено *MR* 61,65

Найдено %: C 62,60; 62,54; H 10,00; 9,81; N 6,40; 6,37
$C_{12}H_{23}O_3N$. Вычислено %: C 62,85; H 10,10; N 6,11

2) 3,95 *г* (27,8%) ди-N-(этилпирролидонил)ацеталя; т. кип. 219—220° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4979; d_4^{20} 1,1450; найдено *MR* 72,78; вычислено *MR* для $C_{14}H_{20}O_4N_2$ 72,40.

Найдено %: C 58,85; 58,90; H 8,40; 8,51; N 9,46; 9,66; *M* 283,8; 278,1
$C_{14}H_{20}O_4N_2$. Вычислено %: C 59,13; H 8,50; N 9,85; *M* 284,34

3) 2,80 *г* дибутилацеталя (т. кип. 183—185°; n_D^{20} 1,4093).

3. Термический распад бутил-N-(этилпирролидонил)ацеталя

13,7 *г* ацеталя нагревали 2 часа при 270—300° в присутствии 1% гидрохинона** в колбе Фаворского, соединенной с прямым холодильником, приемниками и змеевиковой ловушкой, охлажденной до —40°. Уже через 10 мин. нагревания начиналось разложение, сопровождающееся отгонкой вещества с т. кип. 60—100°; n_D^{20} 1,4001 (4,05 *г*); содержимое ловушки 0,43 *г*; n_D^{21} 1,3992. После повторной перегонки указанных продуктов выделили: 1,36 *г* бутанола с т. кип. 115—117°; n_D^{20} 1,3989; 2,17 *г* продукта; т. кип. 92,5—93,5°; n_D^{20} 1,4008, в котором бисульфитным методом найдено содержание винилбутилового эфира 95,84, 96,46%. Оставшаяся реакционная масса разгонялась в вакууме

Фр. I, 100—133° (2,7 *мм*); 1,33 *г*; n_D^{20} 1,4880
Фр. II, 134—142° (2,7 *мм*); 2,33 *г*; n_D^{20} 1,4869
Фр. III, 217—221° (1—1,5 *мм*); 3,93 *г*; $n_D^{19,5}$ 1,4972

* Методика проведения гидролиза винилактамов описана ранее [4].

** Гидрохинон применяется с целью подавления полимеризации винилового эфира III.

Фракция (III) представляет собой ди-N-(этилпирролидонил)ацеталь. Вес смолистого остатка в перегонной колбе 1,52 *г*.

4. Присоединение хлористого водорода к виниловому эфиру (III)

В охлажденный до —10° раствор 10 *г* свежеперегнанного винилового эфира (III) в 10 *мл* абсолютного серного эфира пропускали ток хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала +5°. Продолжительность реакции 2 часа. Избыток HCl удаляли продуванием тока сухого азота, серный эфир отгоняли в вакууме, полученный остаток растворяли в бензоле (5 *мл*) и переосаждали эфиром, сушили в вакууме (7—10 *мм*) 1 час, получили продукт присоединения HCl к эфиру (III) (обозначали это вещество цифрой VI); вес 11,56 *г*. Вещество (VI) гигроскопично.

а) **Бисульфитное определение продукта (VI).** Навеску продукта (~ 1 *г*) растворяли в мерной колбе на 100 *мл*. Затем брали по 10 *мл* раствора для определения HCl алкалиметрически и отдельно для определения ацетальдегида (бисульфитным методом: смесь раствора с бисульфитом выдерживали 30 мин. при 23—25°). Аналогичные анализы проводили для продукта (VI) после 24 и 48 час. хранения: перед каждым определением вещество (VI) переосаждали серным эфиром из бензольного раствора и сушили в вакууме. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения HCl и ацетальдегида в продуктах гидролиза вещества (VI)

Продолжительность хранения продукта реакции в часах	Определено продукта (VI) по ацетальдегиду* в %	% HCl*
Непосредственно после опыта	67,57	28,18
24	61,63	20,74
48	10,33	29,80

* Содержание ацетальдегида и HCl вычислялось для соединения формулы $C_8H_{14}O_2NCl$ (теоретическое содержание HCl 18,98%).

Через 64 часа после выделения из реакционной массы продукт присоединения (VI) утратил способность растворяться в бензоле и представлял собой кристаллический хлоргидрат оксиэтилпирролидона; т. пл. 80—83° после перекристаллизации из дихлорэтана. Смешанная проба с заведомо приготовленным образцом хлоргидрата, полученного пропусканием HCl в гидроксиэтилпирролидон при —5°, депрессии не давала.

Найдено %: HCl 21,30; 21,25
$C_6H_{12}O_2NCl$. Вычислено %: HCl 22,01

5. Полимеризация винилового эфира (III)

а) Под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. Опыты проводили в ампулах, куда помещали (3—10 *г*) винилового эфира (III) и соответствующее количество динитрила азоизомасляной кислоты; содержимое ампулы нагревали при 60° в течение определенного отрезка времени, затем охлаждали, обрабатывали серным эфиром. Выпавший полимер дополнительно промывали эфиром и сушили в вакууме. После удаления эфира и эфирных экстракций выделяли мономер перегонкой в вакууме в присутствии 1% гидрохинона.

Результаты опытов сведены в табл. 1.

б) Под влиянием H_2O_2. 10,0 *г* винилового эфира (III) нагревали до 143—144°, а затем при перемешивании вносили 0,2572 *г* (29,6%-ной H_2O_2) порциями по 0,09 *г* через каждые 2 часа. После прибавления первой порции катализатора температура реакционной массы поднималась до

152°. При внесении последней порции катализатора саморазогревания не наблюдалось. Продолжительность реакции 7 час. Продукт реакции обрабатывали серным эфиром (15 *мл*), при этом отделяли полимер в виде густой вязкой жидкости — 3,46 *г* (34,6%) после переосаждения из бензольного раствора серным эфиром $\eta^{25}_{отн}$ 3%-ного водного раствора 1,126. Из эфирных экстракций выделялось 4,16 *г* непрореагированного мономера.

в) Термополимеризация винилового эфира (III). 10 *г* винилового эфира (III) нагревали 7 час. при температуре 140—145°. Реакционную массу перегоняли в присутствии 1% гидрохинона, получали 8,26 *г* мономера с т. кип. 93—96° (2 *мм*) и остаток 1,16 *г*. Из остатка путем растворения в бензоле и осаждения серным эфиром выделяли 0,81 *г* полимера (8,1% $\eta^{25}_{отн}$ 3%-ного водного раствора 1,073). При нагревании 2 *г* винилового эфира (III) при 270—300° в течение 3 час. получали 0,99 *г* полимера (34%); $\eta^{25}_{отн}$ 3%-ного водного раствора 1,133 и 0,64 *г* мономера.

г) Под влиянием 0,2%-ной перекиси бензоила. 3,7 *г* винилового эфира (III) и 0,0075 *г* перекиси бензоила нагревали в ампуле 36 час. при температуре 60°. Реакционную массу перегоняли в присутствии 1% гидрохинона. Выделяли 3,60 *г* винилового эфира (III) с т. кип. 108—109° (3,2 *мм*).

6. Взаимодействие валеролактона с моноэтаноламином

Исходный δ-валеролактон синтезирован из 5-хлорвалериановой кислоты [8] и обладал следующими константами: т. кип. 90—94° (7 *мм*); n^{22}_D 1,4545.

Литературные данные: т. кип. 92 (8 *мм*); n^{26}_D 1,4550 [9]. При хранении валеролактон превращается в полимер с т. пл. 38—39°; *M* 912, 836.

Найдено %: C 59,57; 59,52; H 8,20; 8,20
($C_5H_8O_2$). Вычислено %: C 59,61; H 8,05

Литературные данные [9]: т. пл. 35—40°; *M* 1060; 1060. 13,1 *г* свежеперегнанного δ-валеролактона и 9,7 *г* моноэтаноламина нагревали при перемешивании 9 час. при 190—200°.

При перегонке в вакууме получено

Фр. I,	92—131° (2—2,5 *мм*);	0,3 *г*	
Фр. II,	132—163° (2—2,5 *мм*);	1,5 *г*;	n^{20}_D 1,4800
Фр. III,	164—180° (2—2,5 *мм*);	4,5 *г*;	n^{20}_D 1,4960
Фр. IV,	181—220°;	8,7 *г*;	n^{20}_D 1,5003
Остаток		5,0 *г*	
Содержание ловушки		0,6 *г*;	n^{21}_D 1,3509

Во время фракционирования наблюдалось разложение. Фракции (III) и (IV) закристаллизовались; они были объединены и перекристаллизованы из ацетона; т. пл. 49,5—51,5°.

Найдено %: C 52,92; 52,93; H 9,53; 9,49; N 9,22; 9,14

Так как при перегонке в обычном вакууме (2—2,5 *мм*) наблюдалось разложение вещества, то указанную реакцию провели вторично, а продукт реакции перегнали в высоком вакууме:

Фр. I, 136—137° ($1,3\cdot10^{-5}$ *мм*)
Фр. II, 138—140° ($1,3\cdot10^{-5}$ *мм*); т. пл. 56—59°

Фр. II растворима в воде, диоксане, этаноле, не растворима в диэтиловом и петролейном эфире.

Найдено для фр. I %: C 54,30; 54,12; H 9,30; 9,43; N 10,01; 10,24;
гидроксильное число 729, 723
Найдено для фр. II %: C 52,49; 52,36; H 9,47; 9,38; N 9,27; 9,25;
гидроксильное число 651

Вычислено для

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad C{=}O \\ \backslash \quad / \\ NCH_2CH_2OH \end{array}$$

%: C 58,71; H 9,14; N 9,78
гидроксильное число 391

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}(CH_2)_3C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NCH_2CH_2OH \end{matrix}$$

%: C 52,15; H 9,38; N 8,69;
гидроксильное число 695

К 7 *г* перекристаллизованного из ацетона продукта конденсации δ-валеролактона и моноэтаноламина в 18 *мл* бензола при 9—10° и перемешивании прибавляли по каплям 6 *г* свежеперегнанного тионилхлорида в течение 30 мин. Реакционная масса представляла собой два слоя. При перегонке нижнего слоя в вакууме собраны следующие фракции:

Фр. I, 102—124° (3 *мм*); 0,5 *г*
Фр. II, 125—130° (3 *мм*); 2,73 *г*, т. пл. 120—121° (из ацетона)
Смолистый остаток 3,13 *г*

Из верхнего слоя после отгонки бензола выделено дополнительно 0,52 *г* продукта с т. кип. 127—131° (3,5 *мм*).

$$C_7H_{13}OCl_2N \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—CH_2—CH_2—C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NHCH_2CH_2Cl \end{matrix}$$

Найдено %: C 42,60; H 6,86
Вычислено %: C 42,42; H 6,61

ВЫВОДЫ

1. Получен виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пирролидона.
2. Изучалась реакция взаимодействия δ-валеролактона с этаноламином при температуре ~200°. В этих условиях, по-видимому, имеет место раскрытие шестичленного цикла.
3. На примере реакции присоединения бутанола показано, что виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пирролидона присоединяет спирты. Выделены ди-N-(этилпирролидонил)ацеталь и бутил-N-(этилпирролидонил)ацеталь.
4. Изучен термический распад бутил-N-(этилпирролидонил)ацеталя.
5. Показано, что виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пирролидона присоединяет хлористый водород. Образующийся продукт неустойчив и при хранении превращается в хлоргидрат N-(β-оксиэтил)пирролидона.
6. Найдено, что виниловый эфир N-(β-оксиэтил)пирролидона полимеризуется под влиянием динитрила газоизомасляной кислоты, перекиси водорода, склонен к термополимеризации и не полимеризуется в присутствии 0,2% перекиси бензоила при 60°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957,** 1457.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955,** 146, 914.
3. B. Puetzer, L. Katz, L. Horwitz, J. Amer. Chem. Soc. **74,** 4959 (1952).
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954,** 692.
5. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ж. общей химии **24,** 1577 (1954).
6. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская и Е. С. Маргунова, Сообщение ВХО, № 3, 5 (1955).
7. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956,** 615.
8. R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Amer. Chem. Soc. **70,** 7, 2529 (1948).
9. W. H. Carothers, G. L. Dorovgh и др., J. Amer. Chem. Soc. **54,** 761 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

С. Е. ЯКУШКИНА и Н. В. КИСЛЯКОВА

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

Реакции взаимодействия окиси углерода с ароматическими жирными галоидоуглеводородами изучены очень мало. В 1931 г. Хофф [1] получил уксусную кислоту из хлористого метила и окиси углерода в присутствии хлористого алюминия. Франк и Теобольд [2] повторили эту реакцию с полихлорированными метанами и получили хлоруксусные кислоты согласно уравнениям:

$$CCl_4 + CO \rightarrow CCl_3COCl. \quad (1)$$

$$HCCl_3 + CO \rightarrow HCCl_2COCl. \quad (2)$$

$$H_3CCl + CO \rightarrow H_3CCOCl. \quad (3)$$

Однако необходимость применения высоких давлений (950 *атм*) и низкие выходы получающихся кислот не дали возможности развиться реакции карбонилирования по этому пути.

Груумбридж [3] запатентовал способ получения жирных кислот из хлоруглеводородов с карбонилом никеля и йодом в качестве катализатора. В американском патенте [4] указано, что из парадихлорбензола, окиси углерода и метилового спирта можно получить парадиметиловый эфир терефталевой кислоты с выходом $\sim 10\%$. В 1954 г. Иомамото и Сато [5] исследовали реакцию взаимодействия окиси углерода с различными ароматическими галоидоуглеводородами и установили, что с наибольшей скоростью вступает в реакцию йодбензол, с наименьшей — дихлорбензол. В связи с этим нам казалось интересным провести систематическое исследование реакции взаимодействия окиси углерода с дихлорбензолами и установить зависимость между направлением реакции и влияющими на нее факторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе этот вопрос исследован на примере карбонилирования парадихлорбензола. В качестве соединений, имеющих подвижный атом водорода, были взяты вода и метиловый спирт, а в качестве катализаторов — комплекс $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot C_4H_9Br$ и комбинация металлического никеля и йода.

Взятый в реакцию парадихлорбензол имел т. пл. 53°. Опыты проводились во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 250 *см*³. В автоклав последовательно загружались: парадихлорбензол, вода или спирт, катализатор и окись углерода до давления 80—90 *атм.* Автоклав нагревался до требуемой температуры при помощи электрической печи. Температура регулировалась электронным терморегулятором. По окончании реакции остаточное давление стравливалось, а газообразные продукты отводились через щелочные промыватели для улавливания HCl в охлажденные до —78° приемники. Неконденсирующийся газ отбирался для анализа. Содержание автоклава промывалось водой для удаления солей никеля и растворялось в серном эфире. Нерастворяющаяся часть представляла собой терефталевую кислоту, которая выделялась в чистом виде осажде-

Таблица 1

Карбонилирование *p*-дихлорбензола в присутствии воды

№ опыта	Парахлорбензол в молях	Количество воды в молях	Катализатор	Среда	Температура опыта в °C	Максимальное давление в *атм*	Продолжительность опыта в час.	Продукты реакции: терефталевая кислота в % (теор.)	парахлорбензойная в % (теор.)	Бензол в % (теор.)	H_2 в %
1	1	1,47	$[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2C_4H_9Br$	Бензол	290	250	2,0	25,2	75,5	—	—
2	1	1,64	8,5 *г* Ni 1 *г* J_2	»	300	350	1,0	17,0	82,1	—	—
3	1	2,0	5 *г* Ni 1 *г* J_2	—	200	280	1,0	19,8	59,9	21,2	9,5
4	1	2,0	5 *г* Ni 1 *г* J_2 + Cu	—	200	270	1,5	15,9	33,8	50,4	—
5	1	8,2	10 *г* Ni 1 *г* J_2	—	300	320	1,0	15,5	63,5	22,2	—
6	1	8,2	5 *г* Ni 1 *г* J_2	—	370	450	1,5	—	—	85	—
7	1	8,2	5 *г* Ni 1 *г* J_2 + Cu	—	270	220	1,5	9,7	39,2	51,5	—
8	1	8,2	5 *г* Ni 1 *г* J_2	—	260	220	1,5	19,0	49,7	32,0	—
9	1	8,2	5 *г* Ni 1 *г* J_2 + Cu	—	300	260	1,0	11,0	25,4	63,8	20,0

Таблица 2

Карбонилирование *p*-дихлорбензола в присутствии CH_3OH

№ опыта	Парадихлорбензол в молях	Метиловый спирт в молях	Количество воды в молях	Катализатор	Температура реакции в °C	Максимальное давление в *атм*	Продолжительность опыта в час.	Продукты реакции: терефталевая кислота в %	парахлорбензойная кислота в % (от теорет.)	парадиметилфталат в % (от теорет.)	метиловый эфир бензойной кислоты (от теорет.)	H_2 в %
1	1	7,6	—	Комплекс	250	250	9	Реакция не прошла				
2*	1	7,6	—	»	350	400	1	12,1		22,0		
3	1	4,5	2,7	3,2 *г* Ni 0,5 *г* J_2	300	300	1		15,7		84,6	3,9
4	Парахлорбензойная кислота 1	4,5	1,1	0,5 *г* J_2	300	240	1	5,3		67,4	31,6	4,9

* Выходы рассчитаны на загруженный парадихлорбензол.

нием кислотой из горячего щелочного раствора. Парахлорбензойная кислота выделялась из эфирного раствора аналогичным образом. Не вошедший в реакцию парахлорбензол извлекался из эфирного раствора.

Анализ газа производился на газоанализаторе ВТИ. Выделенные кислоты после очистки и перекристаллизации были охарактеризованы по кислотному числу и по точке плавления полученных из них метиловых эфиров. Полученные в результате реакции карбонилирования сложные эфиры после перекристаллизации или перегонки характеризовались по эфирному числу и температуре плавления или кипения. Получающийся бензол определялся по температуре кипения и коэффициенту преломления. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

В результате взаимодействия парадихлорбензола с окисью углерода и водой как в присутствии, так и в отсутствие растворителей идет реакция карбонилирования с образованием терефталевой и парахлорбензойной кислот. Одновременно имеет место конверсия окиси углерода по схеме: $CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$, интенсивность которой зависит от количества взятой в реакцию воды и температуры реакции. В продуктах реакции был также обнаружен бензол. Появление последнего может быть объяснено элиминированием галоида в парадихлорбензоле освобождающимся водородом. Известно, что в присутствии металлического никеля водород отщепляет галоид от молекулы галоидоарила с образованием углеводорода [6].

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что при высокой температуре и избытке воды преимущественно образуется бензол. Одновременно выделяется большое количество водорода. В оптимальных условиях (опыты № 1, 3, 8) получаются преимущественно парахлорбензойная и терефталевая кислоты. Выходы парахлорбензойной кислоты в расчете на прореагировавший парадихлорбензол достаточно высоки и достигают 80% от теорет. Выходы терефталевой кислоты не превышали 25% от теорет. Объяснение этому можно найти в следующем. Можно предположить, что первой стадией реакции карбонилирования является разрыв связи углерод — галоид и одна молекула окиси углерода присоединяется к парадихлорбензолу с образованием промежуточного хлорангидрида



При действии воды или спирта в первую очередь образуется парахлорбензойная кислота или ее эфир, а затем при присоединении второй молекулы окиси углерода — терефталевая кислота или также ее полный эфир. Одновременно имеют место побочные реакции, в результате которых выделяется водород. По мере накапливания водорода в реакционной смеси с реакцией карбонилирования начинает конкурировать реакция элиминирования хлора водородом, и в продуктах реакции появляется бензол или в присутствии метилового спирта — метиловый эфир бензойной кислоты (табл. 2). Наличие никеля с сильно развитой поверхностью (из карбонила никеля) способствует протеканию подобного рода реакций. При высокой температуре и избытке воды (опыт № 6 в табл. 1) практически идет только реакция элиминирования. При карбонилировании парахлорбензойной кислоты в присутствии метилового спирта получается перадиметилфталат с выходами до 67% от теорет. Одновременно наблюдается образование метилового эфира бензойной кислоты.

Таким образом можно считать, что первой стадией реакции карбонилирования парадихлорбензола является образование парахлорбензойной кислоты. Замене второго атома хлора на карбоксильную группу мешают

вторичные реакции элиминирования, скорость которых в условиях опыта больше, чем скорость карбонилирования образовавшейся парахлорбензойной кислоты. Специальный опыт карбонилирования парахлорбензойной кислоты показал, что из нее уже можно получить терефталевую кислоту с достаточно хорошими выходами.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при карбонилировании парадихлорбензола в присутствии никелевых катализаторов получаются терефталевая и парахлорбензойная кислоты.

Показано, что в оптимальных условиях выходы терефталевой кислоты достигают 25%, а парахлорбензойной — 80% от теорет.

2. Показано, что при последующем карбонилировании парахлорбензойной кислоты в присутствии метилового спирта получается парадиметиловый эфир терефталевой кислоты с выходами до 67% от теорет.

3. Высказано предположение, что карбонилирование парадихлорбензола носит ступенчатый характер, причем парахлорбензойная кислота является промежуточным продуктом при образовании терефталовой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hoff, Ber. 64, 2739 (1931).
2. G. C. Frank and C. W. Theobolod, Industr. Eng. chem. 41, 2061 (1942).
3. W. Grootbidge, Англ. пат. 621520 apr. 11 (1949).
4. Ам. пат. 2640671, 1953.
5. K. Jomamoto, K. Sato, Bull. of the chem. Soc. J. Japan, 27, 389 (1954).
6. X. Тейлор и Е. Райдил, Катализ в теории и практике, Л. Госхимтехиздат, Л., 1933.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. В. СМИРНОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ И ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЕ МОНОФТОР- И МОНОХЛОРДИФЕНИЛМЕТАНОВ

Продолжая изучение реакции переарилирования диарилалканов, мы попытались выяснить, вступают ли в реакцию переарилирования не только незамещенные диарилалканы [1—3], но и их производные. В качестве объектов исследования нами были взяты монофтор- и монохлорпроизводные дифенилметана, содержащие галоид в ароматическом ядре. В случае переарилирования таких моногалоидопроизводных дифенилметана можно было бы также проследить влияние галоида, находящегося в ядре, на прочность углерод-углеродной связи между ароматическим ядром и метиленовой группой, так как содержание галоида в продуктах переарилирования позволило бы вычислить содержание групп $—C_6H_4CH_2—$ и $—C_6H_3XCH_2—$ в продуктах переарилирования.

Необходимые для исследования моногалоидопроизводные дифенилметана были получены нами следующим образом. *p*-Хлордифенилметан и *m*-хлордифенилметан были получены взаимодействием соответствующих хлористых хлорбензилов с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Попытка получить таким путем *o*-хлордифенилметан оказалась безуспешной; вместо *o*-хлордифенилметана было получено вещество с т. пл. 74—75°, в то время как *o*-хлордифенилметан, по литературным данным, плавится при 13° [4]. По содержанию хлора полученное вещество соответствует монохлордибензилбензолу (найдено Cl 11,95; 11,96%; вычисленное содержание хлора равно 12,13); ближе это вещество нами не исследовалось.

m-Фтордифенилметан был получен реакцией хлористого *m*-фторбензила с бензолом в присутствии хлористого алюминия. *p*-Фтордифенилметан был получен следующим образом: из *p*-нитротолуола хлорированием был получен хлористый *p*-нитробензил, взаимодействием которого с бензолом в присутствии хлористого алюминия был синтезирован *p*-нитродифенилметан. Последний был восстановлен в *p*-аминодифенилметан и аминогруппа в нем была заменена на фтор переводом *p*-аминодифенилметана в борфторид диазония и разложением последнего. Попытка синтеза *o*-фтордифенилметана, так же как и попытка синтеза *o*-хлордифенилметана, оказалась безуспешной и вместо ожидаемого *o*-фтордифенилметана в результате конденсации хлористого *o*-фторбензила с бензолом в присутствии хлористого алюминия было получено вещество, содержание фтора в котором соответствовало содержанию фтора в монофтордибензилбензоле (найдено %: F 7, 17; 7, 42; вычисленное содержание F равно 6,88%); ближе это вещество не исследовалось. Таким образом, нами были синтезированы четыре моногалоидопроизводных дифенилметана, которые и были подвергнуты переарилированию в присутствии хлористого алюминия.

Переарилирование хлорпроизводных дифенилметана проводилось при 150°, так как можно было ожидать выделения хлорбензола в качестве низко-

молекулярного продукта реакции и для его полного удаления из зоны реакции температура поддерживалась выше температуры кипения хлорбензола. Концентрация катализатора была равна 7,5 мол.%, а продолжительность реакции составляла 4 часа. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что *p*-хлордифенилметан и *m*-хлордифенилметан вступают в реакцию переарилирования при действии хлористого алюминия,

Таблица 1

Переарилирование *m*- и *p*-хлордифенилметана

Наименование вещества	Получено: исходного вещества в % от взятого в реакцию	Получено: полимера в % от теорет.	Мол. вес полимера
p-Хлордифенилметан	9,9	84,8	2300
p-Хлордифенилметан	5,9	84,8	1990
m-Хлордифенилметан	19,8	93,7	870
m-Хлордифенилметан	17,8	89,3	960

Таблица 2

Переарилирование *m*- и *p*-фтордифенилметана

Наименование вещества	Получено: исходного вещества в % от взят. в реакцию	Получено: полимера в % от теорет.	Мол. вес полимера
p-Фтордифенилметан	9,5	63,0	1440
m-Фтордифенилметан	43,0	51,8	940
m-Фтордифенилметан	23,6	70,3	1520

образуя полимер. Определение содержания хлора в полученном из *p*-хлордифенилметана полимере показало, что оно равно всего 12,05% и значительно ниже вычисленного содержания хлора в полимере, состоящем из фрагментов $-C_6H_3ClCH_2-$; расчет показывает, что в полученном полимере на каждый фрагмент $-C_6H_3ClCH_2-$ приходится 1,88 фрагмента $-C_6H_4CH_2-$. Следовательно, в результате переарилирования *p*-хлордифенилметана образуется сополимер фениленметила и хлорфениленметила. В случае переарилирования *m*-хлордифенилметана образуется полимер, содержащий 16,36% хлора и являющийся сополимером фениленметила и хлорфениленметила, в котором на каждый фрагмент $-C_6H_3ClCH_2-$ приходится 1,08 фрагмента $-C_6H_4CH_2-$. Полученные результаты показывают, что в *p*-хлордифенилметане легче происходит разрыв связи между метиленовой группой и ароматическим ядром, содержащим заместитель, чем между метиленовой группой и незамещенным ароматическим ядром. Это может быть объяснено влиянием атома хлора, находящегося в пара-положении к метиленовой группе. В случае переарилирования *m*-хлордифенилметана атом хлора, находящийся в мета-положении к метиленовой группе, по-видимому, не влияет на прочность связи между метиленовой группой и ароматическим ядром, содержащим хлор, и поэтому в результате переарилирования *m*-хлордифенилметана образуется сополимер, который содержит практически равные количества фениленметильных и хлорфениленметильных остатков.

Было проведено переарилирование монофторпроизводных дифенилметана при 110°, концентрации катализатора 7,5 мол.% и продолжительности реакции 4 час. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что монофторпроизводные дифенилметана вступают в реакцию переалирования при нагревании в присутствии хлористого алюминия, образуя высокомолекулярные продукты. Определение содержания фтора в полимере, полученном переарилированием *p*-фтордифенилметана, показало, что оно равно 6,47%. Расчет показывает, что в полученном сополимере на один фрагмент $-C_6H_3FCH_2-$ приходится 2,06 фрагмента $-C_6H_4CH_2-$. При переарилировании *m*-фтордифенилметана образуется

сополимер, содержащий 9,62% фтора; в этом сополимере на каждый фторфениленметильный остаток приходится 0,99 фениленметильного остатка.

Таким образом, и при переарилировании монофторпроизводных дифенилметана галоид, находящийся в мета-положении к метиленовой группе, не оказывает влияния на прочность углерод-углеродной связи между метиленовой группой и ароматическим ядром; в то же время галоид, находящийся в пара-положении к метиленовой группе, ослабляет связь этой группы с ароматическим ядром, содержащим заместитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлористый *m*-хлорбензил. В колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником, трубкой для ввода хлора и термометром, помещают 100 *г* *m*-хлортолуола и хлорируют при 160—165° и освещении до привеса в 27,2 *г*. По окончании хлорирования содержимое колбы продувают в течение 30 мин. азотом и перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 112—114° (25 *мм*). Выход хлористого *m*-хлоробензила 78,7 *г* или 61,8% от теорет.

***m*-Хлордифенилметан.** В колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 300 *мл* сухого бензола и 4 *г* порошкообразного безводного хлористого алюминия, нагревают на водяной бане до кипения и к кипящему бензолу приливают по каплям 48,3 *г* хлористого *m*-хлорбензила; кипятят 30—40 мин., охлаждают и выливают в смесь льда и соляной кислоты. Бензольный раствор промывают 3—4 раза водой, сушат 2—3 часа хлористым кальцием, отгоняют бензол и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 168—175° (25 *мм*). Получают 31,9 *г* *m*-хлордифенилметана, что составляет 52,4% от теорет. После повторной перегонки *m*-хлордифенилметан кипит при 160—162° (25 *мм*).

Хлористый *p*-хлорбензил получают хлорированием *p*-хлортолуола при 180—190° и освещении до привеса в 27,2% от веса взятого *p*-хлортолуола. Получают хлористый *p*-хлорбензил с т. кип. 96—98° (10 *мм*); выход 83% от теорет.

***p*-Хлордифенилметан** получают так же, как *m*-хлордифенилметан. Из 48,3 *г* хлористого *p*-хлорбензила и 350 *мл* бензола в присутствии 4 *г* хлористого алюминия получают 31,4 *г* *p*-хлордифенилметана с т. кип. 147—149° (5 *мм*); выход 51,7% от теорет.

Хлористый *m*-фторбензил получают хлорированием *m*-фтортолуола, синтезированного из *m*-толуидина через борфторид диазония, при 155—160° до привеса в 30—35% от веса исходного *m*-фтортолуола. Выход хлористого *m*-фторбензила с т. кип. 79—80° (10 *мм*) 85,5% от теорет.

***m*-Фтордифенилметан** синтезируют так же, как *m*-хлордифенилметан. Из 43 *г* хлористого *m*-фторбензила и 300 *мл* бензола в присутствии 4 *г* хлористого алюминия получают 15,2 *г* *m*-фтордифенилметана с т. кип. 123—125° (4 *мм*); выход 27,5% от теорет.

Хлористый *p*-нитробензил получают хлорированием 150 *г* *p*-нитротолуола при 190° до привеса в 38,8 *г*; продувку азотом для удаления хлористого водорода ведут при повышенной температуре, так как при комнатной температуре реакционная смесь кристаллизуется. После трехкратной перекристаллизации из спирта получают 56 *г* хлористого *p*-нитробензила с т. пл. 71°, выход 29,8% от теорет. По литературным данным температура плавления хлористого *p*-нитробензила 71° [5].

***p*-Нитродифенилметан** получают конденсацией 51,5 *г* хлористого *p*-нитробензила с 350 *мл* бензола в присутствии 4 *г* хлористого алюминия. Выход продукта с т. кип. 178—181° (4 *мм*) 41,5 *г*, или 65,2% от теорет.

***p*-Аминодифенилметан** получают восстановлением *p*-нитродифенилметана оловом в соляной кислоте [6]. Из 41,5 *г* *p*-нитродифенилметана получают 30 *г* *p*-аминодифенилметана; выход 84,6% от теорет.

***p*-Фтордифенилметан** получают по методике, описанной для синтеза фторбензола [7]. Из 45 *г* солянокислого *p*-аминодифенилметана получают 8,4 *г* *p*-фтордифенилметана, перегоняющегося при 106—107° (4 *мм*); выход 25% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы *m*- и *p*-хлорпроизводные и *m*- и *p*-фторпроизводные дифенилметана и показано, что они претерпевают реакцию переарилирования при нагревании в присутствии хлористого алюминия. *m*-Хлор-, *m*-фтор- и *p*-фтордифенилметаны синтезированы впервые.

2. Найдено, что атомы галоида, находящиеся в пара-положении к метиленовой группе дифенилметана, ослабляют связь между метиленовой группой и замещенным ароматическим ядром; атомы галоида, находящиеся в мета-положении к метиленовой группе, не оказывают влияния на прочность этой связи.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 232.
2. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 239.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 767.
4. А. Е. Чичибабин и А. А. Шеслер, Ж. Русск. физико-хим. о-ва, 56, 151 (1925).
5. Ф. Бейлштейн, P. Geitner. Ann. 139, 331 (1886).
6. Н. Д. Прянишников, Практикум по органической химии, М., 1947, стр. 17.
7. Синтезы органических препаратов, Сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 537.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. П. ГОЛОВА, Н. М. МЕРЛИС и З. В. ВОЛОДИНА

ПОЛУЧЕНИЕ 1,6-АНГИДРОГЛЮКОФУРАНОЗЫ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

В настоящей работе нами было продолжено изучение химического состава твердого дистиллата, получаемого при термическом распаде целлюлозы в вакууме. Твердый дистиллат, образующийся из целлюлозы с выходом до 75%, содержит до 70% левоглюкозана, а также карбонильные соединения кислоты и их производные (вещества со сложно-эфирной связью). Выделение из твердого дистиллата нейтрального продукта при помощи анионитов [1] и последующее его освобождение от левоглюкозана кристаллизацией привело к получению сиропообразного продукта, содержащего 72% веществ, дающих прирост редуцирующей способности после гидролиза в пересчете на ангидрид глюкозы, и в то же время показавшего нулевое вращение.

Исследование сиропообразного продукта показало, что он содержит правовращающий изомер левоглюкозана — 1,6-ангидроглюкофуранозу. Присутствие 1,6-ангидроглюкофуранозы установлено по следующей схеме [2]: сиропообразный продукт ацетилировался уксусным ангидридом в пиридине, ацетат перегонялся при 0,5 *мм* рт. ст. в виде фракций с температурами кипения 112—140° и 140—150°; обе фракции освобождались от триацетата левоглюкозана кристаллизацией из изопропилового спирта, омылялись метилатом бария и окислялись йодной кислотой для удаления оставшегося левоглюкозана. 1,6-Ангидроглюкофураноза выделена в виде *p*-нитробензойного эфира, охарактеризованного удельным вращением, температурой плавления и данными элементарного состава. Этот эфир по своим свойствам оказался идентичным *p*-нитробензоильному производству 1,6-ангидроглюкофуранозы, выделенной ранее из продукта термораспада в вакууме крахмала [2]. Судя по предварительному подсчету по данным удельного вращения сиропообразного продукта и содержания в нем ангидридов глюкозы, 1,6-ангидроглюкофураноза образуется из целлюлозы с выходом ~3%.

Показано, что сиропообразный продукт не содержит полимеров путем его пропионилирования и перегонки пропионатов в высоком вакууме [3].

ВЫВОДЫ

Показано, что при терморaспаде целлюлозы в вакууме образуется 1,6-ангидроглюкофураноза в количестве 3% от веса целлюлозы.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Мерлис, О. П. Голова, И. И. Николаева и К. М. Салдадзе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 880.
2. R. J. Dimler, H. A. Davis, G. B. Hilbert, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1377 (1946).
3. Ch. D. Hurd, R. W. Ligett, K. M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2656 (1941); Ch. D. Hurd, K. M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2657 (1941); Ch. D. Hurd, R. W. Ligett, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2659 (1941).

Ю. В. МНЮХ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Изучение полиэфиров методом рентгеноструктурного анализа производилось в свое время Фуллером и сотрудниками [1—4], которые пришли к некоторым выводам об упаковке их молекул. Однако, ввиду выборочного характера исследования, эти выводы неизбежно не были полными, а из за переоценки возможностей метода — не всегда обоснованными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

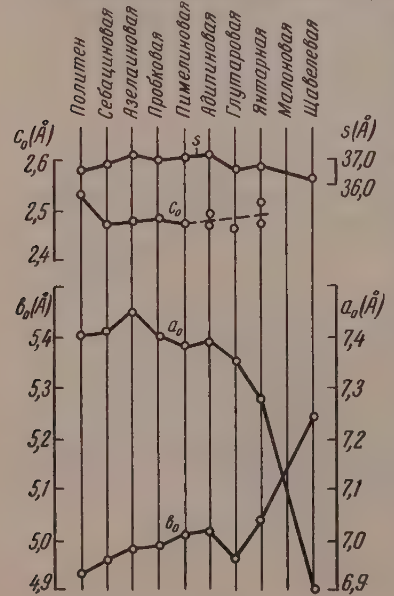
Мы располагали рядами полиэфиров, которые приведены в таблице. Для всех образцов получены дебаеграммы в монохроматических лучах. Таблица приближенно

Гликоли	Дикарбоновые кислоты с числом CH_2-групп:										
	CH_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10
		Щ	М	Я	Г	Ад	Пи	Пр	Аз	С	Д
Этиленгликоль	2						II				
Триметиленгликоль	3						III				
Тетраметиленгликоль	4										
Пентаметиленгликоль	5						II				
Гексаметиленгликоль	6										
Декаметиленгликоль							I				
Эйкозаметиленгликоль											

Таблица линейных полиэфиров, образованных различными дикарбоновыми кислотами (отложенными по горизонтали) и гликолями (отложенными по вертикали).

разбита на три области. Там, где структура в основном определяется упаковкой метиленовых групп, полиэфиры имели ромбическую подъячейку * (или R-подъячейку) типа парафинов и политена (область I). Полиэфиры, принадлежащие к области III, не индицируются в R-подъячейке. Наши попытки определить для них элементарную подъячейку не увенчались успехом. Вполне естественно наличие переходной области II. Рентгенограммы этих обектов индицируются в R-подъячейке, однако они менее совершенны, чем в области I: число линий уменьшается; линии (hko) можно проиндицировать еще уверенно, но расхождение $d_{hk0}^{\text{выч}}$ и $d_{hk0}^{\text{изм}}$ увеличивается за счет «расшатывания» подъячейки атомами кислорода; совпадение $d_{hkl}^{\text{выч}}$ и $d_{hkl}^{\text{изм}}$ становится совсем плохим, причем на многих рентгенограммах эти линии вообще отсутствуют вследствие того, что периодичность поперек цепи сохраняется более строго, чем вдоль цепи.

Размеры ячейки для ряда декаметиленгликоля иллюстрируются кривыми фигуры, которые показывают некоторый систематиче-



Изменение параметров a_0, b_0, c_0 подъячейки, а также $S = a_0 \cdot b_0$ для ряда декаметиленгликоля. Данные по политену взяты из работы [6].

* Подъячейка строится на векторах повторяемости метиленовых групп [5].

ский ход параметров. Отметим, что самые короткие кислоты — малоновая и щавелевая — обнаруживают скачок свойств: в первом случае образцы являются аморфными или полуаморфными, а во втором случае имеет место резкое изменение параметров подъячейки a_0 и b_0. Указанный скачок наблюдается и у других полиэфиров этих кислот.

Линии рентгенограмм областей I и II легко разбиваются на две группы. Основная часть принадлежит к R-подъячейке, т. е. индицируется при помощи формулы:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a_0^2}+\frac{k^2}{b_0^2}+\frac{l^2}{c_0^2}\text{, где } a_0\approx 7{,}4\text{ Å; } b_0\approx 5{,}0\text{ Å; } c_0\approx 2{,}5\text{ Å}.$$

Другая часть линий принадлежит истинной ячейке, т. е. создается атомами кислорода C=O-группы. О расположении эфирных групп мы можем судить лишь в том случае, если нам известны размеры истинной ячейки. Попытки индицирования линий истинной ячейки были сделаны при помощи формулы:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a_0^2}+\frac{k^2}{b_0^2}+\frac{l^2}{c^2}\left[1+\frac{m^2c_0^2}{a_0^2}+\frac{n^2c_0^2}{b_0^2}\right]\pm\frac{2hl}{a_0^2}\frac{c_0}{c}m\pm\frac{2kl}{b_0^2}\frac{c_0}{c}n$$

(c — период истинной ячейки вдоль оси молекулы), основанной на предположении о справедливости «сдвиговой» модели, состоящей в следующем. Если рентгенограммы отчетливо показывают R-подъячейку, то структура определяется упаковкой метиленовых групп, эфирные же группы «подлаживаются» к этой упаковке. Это предполагает, что все возможные структуры могут быть исчерпаны двумя векторами сдвига mc_0 и nc_0 (для молекул, связанных трансляцией a_0 и b_0 соответственно); здесь m и n — целые числа. Результаты этого исследования показали, что, как правило, индицирование не удается. Таким образом, сдвиговая гипотеза, которой придерживался и Фулер, противоречит фактам и мы лишаемся единственного базиса, на основе которого можно было бы вести подбор истинных ячеек. Это означает, что даже в случае сохранения R-подъячейки атомы кислорода сильно модифицируют упаковку «политенового» типа [6]. Исключение представляют полиэфиры с относительно малым числом атомов кислорода в цепи, о которых сообщается в другом месте.

ВЫВОДЫ

Исследовано рентгеновским порошковым методом большое число линейных полиэфиров. Там, где структура в основном определяется упаковкой метиленовых групп, они имеют R-подъячейку типа парафина и политена, которая тем точнее осуществляется, чем больше атомов углерода в цепи. Размеры подъячейки показывают систематическое изменение параметров в пределах гомологического ряда. Установлена несостоятельность «сдвиговой» гипотезы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 344 (1937).
2. C. S. Fuller, C. J. Frosch, J. Phys. Chem. 43, 323 (1939).
3. C. S. Fuller, C. J. Frosch, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2575 (1939).
4. C. S. Fuller, C. J. Frosh, N. R. Pape, J. Amer. Chem. Soc. 64, 154 (1942).
5. А. И. Китайгородский, Кристаллография, 2, 646 (1957).
6. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939).

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и В. А. ШИБНЕВ

О ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИИ ДИКЕТОПИПЕРАЗИНА *l*-ПРОЛИЛГЛИЦИНА И ЕГО ДИПЕПТИДОВ

В литературе, посвященной вопросу структуры коллагена, особое место отводится глицину и *l*-пролину как α-аминокислотам, преобладающим по количеству и определяющим конфигурацию молекулы. Факт выделения заметных количеств глицил-*l*-пролина и *l*-пролилглицина из гидролизатов коллагена дает основание

полагать, что оба дипептида являются структурными элементами белковой молекулы. Однако разнообразие условий, в которых проводился гидролиз белка разными авторами [1—3], не позволяет высказать определенного суждения о преобладании в цепи молекул коллагена глицил-*l*-пролинового или *l*-пролилглицинового дипептида. Необходимо также считаться с фактом взаимопревращения дипептидов и соответствующих им дикетопиперазинов, что было отмечено ранее [4].

В связи с этим возникла необходимость проверить возможность циклизации глицил-*l*-пролина и *l*-пролилглицина в их ангидрид, а также возможность гидролиза этого ангидрида до соответствующих дипептидов (фиг. 1). Опыт показал, что даже в сравнительно мягких условиях ангидрид *l*-пролилглицина легко образует в щелочной среде глицил-*l*-пролин, а в кислой *l*-пролилглицин. Подобное было отмечено некоторыми авторами на других дикетопиперазинах [5]. Гидролиз ангидрида *l*-пролилглицина не идет до конца и, как показал нам опыт, останавливается на некотором равновесном состоянии. Аналогичное наблюдали и другие авторы на примере ангид-

Фиг. 1. Взаимопревращение дикетопиперазина *l*-пролилглицина и его дипептидов

ридов глицина и аланина [6, 7]. Нами установлено, что циклизация обоих дипептидов в их ангидрид оказалась простой, особенно в случае глицил-*l*-пролина, и возможной даже в нейтральной среде. Необходимо указать, что эта циклизация не доходит до конца и останавливается на некотором равновесном состоянии. Таким образом, легкость взаимопревращения *l*-пролилглицинового ангидрида и его дипептидов следует иметь в виду при изучении структуры коллагена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Продукты гидролиза идентифицировались методом восходящей хроматографии: бумага — ватман, тип. «Б», поперечная, Ленинград; среда — бутанол — вода — уксус. кислота (4 : 1 : 5). Вещества наносились для проявления толидином в количестве 200 γ, а при проявлении изатином — 400 γ. Результаты исследования приведены на фиг. 2.

Ангидрид *l*-пролилглицина. Метиловый эфир *l*-пролилглицина (1 *г*) нагревался при 110° в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* в течение 8 час.; образовавшийся ангидрид сублимировался; выход 84% (0,7 *г*); т. пл. 209—213°; $[\alpha]_D^{20} - 217{,}4(\pm 0{,}3)$; ($c = 10$ в воде); $R_f = 0{,}57$.

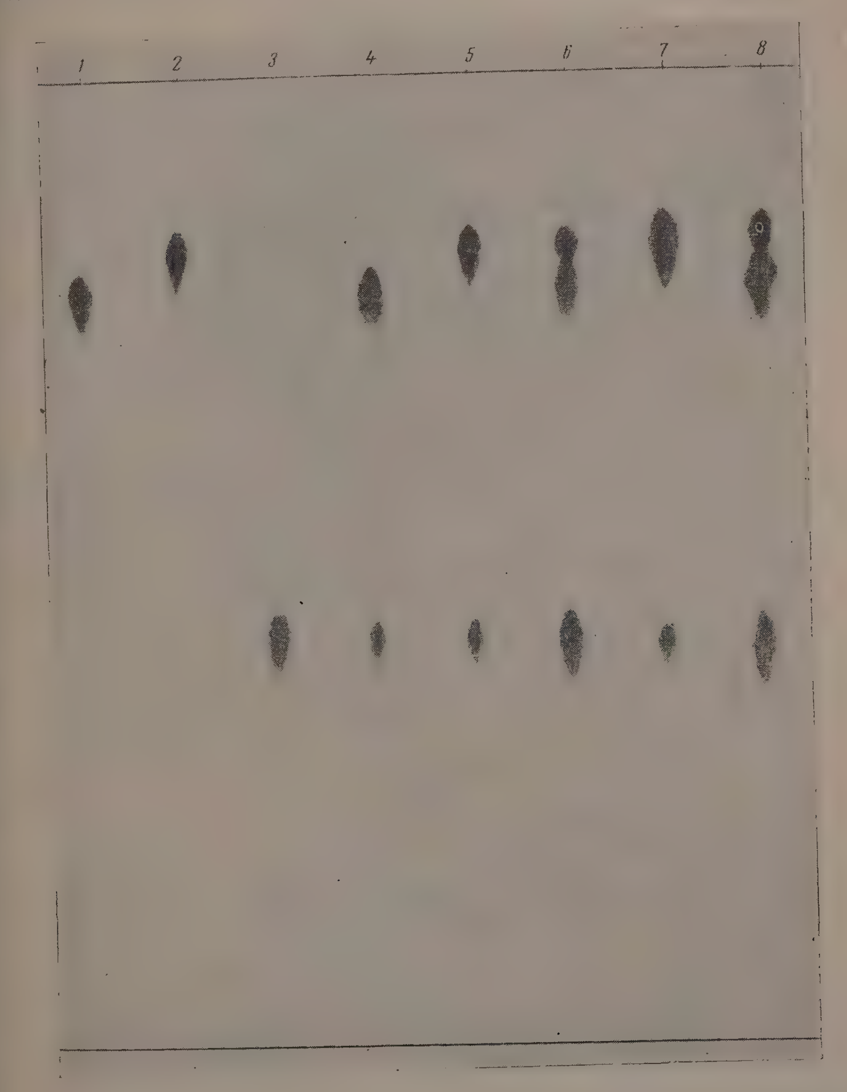
Глицил-*l*-пролин. Ангидрид *l*-пролилглицина (20 *мг*) растворялся в 2 *мл* 0,1 *N* NaOH и оставлялся при 40° на 1 час. При проявлении хроматограммы изатином проявляется желтое пятно, соответствующее глицил-*l*-пролину ($R_f = 0{,}224$). Проявление толидином обнаруживает большое количество глицил-*l*-пролина и мало ангидрида. 1 *N* NaOH, хотя и ведет к полному гидролизу ангидрида, но одновременно гидролизует образовавшийся дипептид до аминокислот.

***l*-Пролилглицин.** Ангидрид *l*-пролилглицина (20 *мг*) растворялся в 2 *мл* 0,1 *N* HCl и оставлялся при 40° на 1 час. Затем прибавлялся 0,1 *N* NaOH до щелочной реакции по фенолфталеину, после чего гидролизат наносился на бумагу. При проявлении изатином обнаруживалось синее пятно, соответствующее пролилглицину ($R_f = 0{,}187$). Проявление толидином указывает на наличие больших количеств *l*-пролилглицина и соответствующее уменьшение ангидрида. 1 *N* HCl при 40° не гидролизует ангидрид полностью. В гидролизате при этом содержатся, кроме дипептида, также свободные глицин и *l*-пролин.

Гидролиз ангидрида *l*-пролилглицина в воде. Ангидрид *l*-пролилглицина (20 *мг*) растворялся в 2 *мл* воды и кипятился с обратным холодильником 10—12 час. При проявлении изатином образуется желтое пятно, соответствующее глицил-*l*-про-

лину, и синее,— соответствующее *l*-пролилглицину. Проявление толидином обнаруживают оба дипептида в малом количестве и значительные количества ангидрида.

Циклизация глицил-*l*-пролина в воде. Глицил-*l*-пролин (20 *мг*) растворялся в 2 *мл* воды и кипятился с обратным холодильником 10—12 час. При проявлении изатином наблюдается желтое пятно, соответствующее глицил-*l*-пролину, и синее, соответствующее *l*-пролилглицину. Проявление толидином показывает резкое преобладание ангидрида и присутствие в малом количестве обоих дипептидов.



Фиг. 2. Хроматограмма проявлена толидином: *1* — глицил-*l*-пролин; *2* — *l*-пролилглицин; *3* — ангидрид *l*-пролилглицина; *4* — ангидрид *l*-пролилглицина в 0,1 *N* NaOH; *5* — ангидрид *l*-пролилглицина в 0,1 *N* HCl; *6* — глицил-*l*-пролин в H_2O; *7* — *l*-пролилглицин в H_2O; *8* — ангидрид *l*-пролилглицина в H_2O

Циклизация *l*-пролилглицина в воде. *l*-Пролилглицин (20 *мг*) растворялся в 2 *мл* воды и кипятился с обратным холодильником 10—12 час. При проявлении изатином наблюдается синее пятно *l*-пролилглицина. Проявление толидином обнаруживает в основном *l*-пролилглицин и в малом количестве — ангидрид.

ВЫВОДЫ

Исследованы условия взаимопревращения *l*-пролилглицинового ангидрида и соответствующих им дипептидов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Schroeder, L. M. Kay, J. Le. Gette, L. Honnen, F. Green, J. Amer. chem. Soc. 76, 3556 (1954).
2. T. D. Kroner, W. I. Tabroff, J. Mc. Garr, J. Amer. chem. Soc. 77, 3356 (1955).
3. W. Graßmann, K. Hanning, H. Endres, A. Riedel, Z. physiol. Chem. 306, 123 (1956).
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Докл. АН СССР, 109, № 2, 329 (1956).
5. E. Abderhalden, E. Schnitzler, Z. physiol. Chem. 164, 159 (1927).
6. E. Abderhalden, R. Haas, Z. physiol. Chem. 155, 200 (1926).
7. E. Abderhalden, R. Haas, Z. physiol. Chem. 151, 114 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

В периодической печати в последнее время высказывались различные соображения относительно механизма стереоспецифической полимеризации α-олефинов. В этой связи представляют интерес некоторые экспериментальные данные, полученные нами при исследовании реакции полимеризации пропилена в присутствии каталитической системы, состоящей из $TiCl_4$ и $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$.

Исследование изменения молекулярного веса образующегося полипропилена в течение реакции показало, что уже через 15 сек. после начала реакции образуется высокомолекулярный продукт, имеющий, например, характеристическую вязкость в декалине при 120° 0,8. Оказалось, что продолжительность реакции не сказывается на изменении молекулярного веса полимера. Таким образом, структурные цепи при полимеризации совпадают с кинетическими, т. е. макромолекулы быстро вырастают до предельной в данных условиях величины.

Это положение, основанное на большом количестве опытов, дает основание считать, что имеет место цепной характер полимеризации пропилена. Что касается активности каталитического комплекса, то она резко изменяется во времени. Соответственно этому резко изменяется скорость полимеризации, дифференциальная кривая которой отвечает изменению активности комплекса. Возможно, что изменение каталитической активности комплекса объясняется исчезновением с течением времени свободных радикалов, открытых в используемой нами каталитической системе Шиловым и Бубновым.

В настоящее время нами проводится дальнейшее углубленное исследование механизма действия каталитических металлоорганических комплексов в полимеризации пропилена и других α-олефинов.

А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель
и Л. Г. Сидорова

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
29.V.1958

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ У АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Глубокоуважаемый редактор!

Учитывая особенности химического строения ацетилена и его производных, мы предположили, что эти соединения могут образовывать между собой и с некоторыми растворителями комплексы посредством водородной связи $R-C\equiv C-H...X$ ($X = O<$, $O=C<$, $N\leqslant$, $-C\equiv C$ и т. п.). Действительно, изучение инфракрасных спектров поглощения показало (см. таблицу) изменение частот групп $\equiv C-H$ и $-C\equiv C-$ ацетилена и его производных при растворении в ацетоне, эфире, пиридине и диоксане, а также при переходе от кристаллов к парам или к раствору в CCl_4 (относительное смещение полосы валентного колебания группы $\equiv C-H$ достигает 4%).

Это, очевидно, связано с тем, что молекулы ацетиленов образуют с молекулами растворителя комплексы посредством водородной связи указанного типа. Ассоциация молекул ацетилена, его гомологов и производных в жидком и твердом состояниях, по-видимому, обусловлена взаимодействием электронов связей $\equiv C-H$ и $-C\equiv C-$, принадлежащих разным молекулам, в результате чего возникают межмолекулярные электронные орбиты (аналогично B_2H_6).

Таблица

Соединение	ν(C—H) см$^{-1}$	Δν(C—H) см$^{-1}$	ν(C≡C) см$^{-1}$
$C_6H_5C \equiv CH$ (жидк.)	3290	25	2080
$C_6H_5C \equiv CH$ в парах	3315 (р)	0	2088
$C_6H_5C \equiv CH$ в CCl_4 (1 : 400)	3315 (р)	0	2088
$C_6H_5C \equiv CH$ в эфире (1 : 100)	{3248 (ш) {3310	67	
$C_6H_5C \equiv CH$ в диоксане (1 : 10)	3260 (ш)	65	
$C_6H_5C \equiv CH$ в ацетоне (1 : 10)	3255 (ш)	60	
$HC \equiv CH$ (газ) *	3373	0	1973
$HC \equiv CH$ (жидк.) *	3341	32	1961
$HC \equiv CH$ в ацетоне *	3320	53	1960
$C_6H_5C \equiv CH$ в пиридине (1:10)	3220 (ш, и) 3300 (р, сл)	95	ν(C=O) см$^{-1}$
$CHNMe_2$; CO; O; $C \equiv CH$ (крист.)	3315 (сл, р) 3210 (ш, и)	0 105	1760
$CHNMe_2$; CO; O; $C \equiv CH$ в CCl_4 (1 : 400)	3315 (р)	0	1785
То же в пиридине (1:10)	3182 (ш, и) 3300 (р, сл)	133	1775

* К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, М., 1952, стр. 77.

Таким образом, нами обнаружено новое явление в области межмолекулярного взаимодействия и экспериментально показана возможность образования водородной связи и π-комплексов с участием молекул ацетиленов и их производных.

Установлено, что водород группы ≡C—H обменивается на дейтерий при растворении соединения R—C≡CH в CH_3OD или C_2H_5OD. Для R—C≡CD в CCl_4 найдены частоты: ν (≡C—D) = 2600 см$^{-1}$; ν (—C≡C—) = 1957 см$^{-1}$.

Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин и М. Н. Колосов

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова и Институт биологической и медицинской химии Академии медицинских наук СССР

Поступило 24.VI.1958

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 9

ХРОНИКА

ВЫБОРЫ АКАДЕМИКОВ И ЧЛЕНОВ-КОРРЕСПОНДЕНТОВ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В 1958 г. в Академии наук СССР состоялись выборы академиков и членов-корреспондентов АН СССР: 24—28 марта по Сибирскому отделению АН СССР и 16—20 июня по всем отделениям Академии.

На объявленные 28 января с. г. 6 вакансий членов-корреспондентов АН СССР по Сибирскому отделению по специальности «химия» было выдвинуто и зарегистрировано 15 кандидатов. При этих выборах обязательным условием было согласие кандидатов работать в Сибири или на Дальнем Востоке в учреждениях Сибирского отделения АН СССР. Общее собрание Академии наук СССР утвердило рекомендованных Отделением химических наук и избранных Сибирским отделением АН СССР по специальностям «химия» членов-корреспондентов АН СССР: Г. Б. Бокия, Г. К. Борескова, В. В. Воеводского, Н. Н. Ворожцова, А. А. Ковальского и А. В. Николаева.

Георгий Борисович Бокий — один из ведущих ученых в области кристаллографии и кристаллохимии, автор более 120 опубликованных научных работ и ряда учебников. Широко применяя кристаллографические методы исследования в химии, он развил оригинальное научное направление — кристаллохимию неорганических веществ. Цикл его работ посвящен гониометрическому изучению внешней формы кристаллов неорганических соединений. Он впервые предложил использовать гониометрию в качестве метода физико-химического анализа. Большое значение имели его исследования по методике кристаллооптических измерений и применению ее к проблемам химии, а также исследования в области геометрической кристаллографии. Работами Г. Б. Бокия создана новая область — кристаллохимия комплексных соединений. Совместно с С. С. Бацановым им разработан кристаллооптический метод определения строения комплексных соединений. Кроме оптического метода им дан метод количественного определения величин транс-влияния по измерению межатомных расстояний в кристаллах комплексных соединений.

Большим достижением Г. Б. Бокия является работа по созданию атомноструктурной теории дальтонидов и бертоллидов. В последние годы Г. Б. Бокий опубликовал две книги по рентгеноструктурному анализу и по кристаллохимии.

Георгий Константинович Боресков — известный ученый физико-химик, автор более 200 научных работ и изобретений в области химической кинетики, катализа и химической технологии. Научная деятельность Г. К. Борескова началась с успешного решения крупной научно-технической задачи — создания нового ванадиевого катализатора для производства серной кислоты. Одновременно им велись работы по изучению других каталитических процессов, условий их проведения и научных основ конструирования контактных аппаратов. В опубликованной Г. К. Боресковым монографии «Катализ в производстве серной кислоты» обобщены его работы по изучению кинетики реакций, выяснению роли процессов переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора, определению оптимальной внутренней структуры и размеров зерен катализатора, вычислению оптимальных температур и состава газовой смеси и др. За работы в области сернокислого катализа в 1942 г. ему была присуждена Сталинская премия.

В послевоенный период Г. К. Боресков вел исследования по созданию научных основ подбора и приготовления катализаторов и по разработке новых каталитических процессов. Тесная связь его исследований с производством, изучение важнейших промышленных процессов позволили ему четко сформулировать пути построения теории гетерогенного катализа. Развивая идеи Д. И. Менделеева и Н. Д. Зелинского о роли промежуточных соединений в катализе, он показал, что удельная каталитическая активность катализатора определяется в основном химическим составом и строением катализатора. Большое значение для развития теории и практики катализа имели также его работы о влиянии процессов переноса тепла и вещества на скорость контактных реакций и избирательность действия катализаторов. В последние годы Г. К. Боресков успешно работал в области новой техники. В 1953 г. Г. К. Борескову вторично присуждена Сталинская премия.

Владислав Владиславович Воеводский — крупный специалист в области химической кинетики и химии свободных радикалов. Им разработан ряд вопросов теории горения, крекинга и окисления углеводородов, гетерогенного и гомогенного катализа, строения и свойств свободных радикалов. В. В. Воеводский установил существенные детали механизма реакции окисления водорода, являющейся классическим примером разветвленных цепных реакций. Серия его работ в этой области была завершена изданием, совместно с А. Б. Налбандяном, монографии «Механизм окисления и горения водорода» (1949 г.). В теорию крекинга парафиновых углеводородов В. В. Воеводский ввел представление о роли гетерогенных факторов. Это позволило объяснить ряд вопросов, не укладывающихся в рамки теории Райса. В результате исследования строения и свойств свободных радикалов им был открыт новый тип радикальных реакций и построена количественная теория крекинга олефиновых углеводородов. Изучая процессы рекомбинации атомарного водорода на поверхностях каталитически активных веществ, В. В. Воеводский обнаружил два типа стационарных процессов — низкотемпературный и высокотемпературный — и определил эффективность рекомбинации на металлических и окисных катализаторах. Эти результаты и ряд теоретических обобщений привели В. В. Воеводского, совместно с Н. Н. Семеновым и Ф. Ф. Волькенштейном, к созданию радикально-цепных представлений о природе гетерогенно-каталитических процессов. В последнее время В. В. Воеводский занимается изучением строения и свойств радикалов в конденсированной фазе и вопросов гетерогенного катализа.

Николай Николаевич Ворожцов — крупный специалист в области органической химии, а также технологии органических промежуточных продуктов и красителей. Экспериментальные и теоретические работы Н. Н. Ворожцова значительно расширили химию соединений ароматического ряда. Он детально изучил многочисленные реакции обмена ароматически связанного галоида, механизм каталитических изомеризаций галоиднафталинов с применением меченых атомов, показал ряд интересных случаев замены атомов хлора и нитрогрупп на фтор и др. Н. Н. Ворожцов также исследовал реакции галоидирования соединений ароматического и жирного рядов, реакции сульфирования и превращения сульфокислот. Группа его работ посвящена изучению строения некоторых природных веществ и их синтезу. Н. Н. Ворожцовым опубликована монография «Химия природных дубильных веществ». Большое внимание Н. Н. Ворожцов уделяет разработке теоретических вопросов органической химии. В 1952 г. Н. Н. Ворожцову была присуждена Сталинская премия.

Александр Алексеевич Ковальский — крупный ученый в области кинетики химических реакций и ядерной физики. Он принимал активное участие в создании цепной теории. На примере окисления фосфора им установлено, что верхний предел воспламенения цепных реакций окисления обусловлен увеличением скорости реакции гомогенного обрыва цепей при повышении концентрации. А. А. Ковальский точно измерил положение нижнего предела воспламенения для реакций окисления водорода и окиси углерода, впервые изучил кинетику быстрых самоускоряющихся процессов в ходе периода индукции, разработав оригинальные методы регистрации быстро протекающих процессов. Фундаментальные исследования А. А. Ковальского по изучению верхнего и нижнего пределов воспламенения и кинетики быстрых реакций окисления послужили экспериментальной основой для создания теории разветвленных цепных реакций. На основе работ А. А. Ковальского с сотрудниками по исследованию высокотемпературного окисления азота был вскрыт механизм этого процесса, осуществляющегося при участии свободных атомов азота и кислорода.

Второй период научной деятельности А. А. Ковальского посвящен изучению механизма ряда гетерогенных каталитических реакций. На основании разработанного им точного метода раздельного калориметрирования было доказано, что некоторые гетерогенные реакции в действительности только инициируются поверхностью, в то время как главная часть процесса протекает в газовой фазе по радикально-цепному механизму. Этим были окончательно подтверждены положения теории гетерогенно-гомогенного катализа.

А. А. Ковальский является одним из пионеров исследований по ядерной физике частиц высокой энергии. Проведенные под его руководством опыты по поглощению и размножению нейтронов высокой энергии — ценный вклад в развитие так называемой оптической модели ядер.

Анатолий Васильевич Николаев — крупный ученый в области неорганической химии, автор более 100 опубликованных научных работ и ряда монографий по исследованию природных солей, термографии и радиохимии. Основные научные работы А. В. Николаева посвящены физико-химическому анализу солевых систем с целью выяснения условий образования природных солей, путей их переработки и промышленного использования. В течение ряда лет он изучал соляные месторождения Западной Сибири и Казахстана, Кулундинские и Павлодарские соляные озера, озеро Кучук. А. В. Николаеву принадлежат замечательные исследования боратов Индера, результаты которых были изложены в монографии «Физико-химическое изучение природных боратов».

А. В. Николаев способствовал развитию, усовершенствованию и широкому применению термографии, в частности, в области комплексных соединений платины. Им, совместно с сотрудниками, опубликована монография «Термография, ее метод и практика» и выпущен сборник «Защитные пленки на солях», содержащий новые данные по образованию пленок на поверхности солей и предложения по использованию таких пленок. Наиболее важными работами А. В. Николаева в последние годы являются исследования по химии и разделению редкоземельных элементов, результаты которых внедрены в промышленность, а также большая серия работ по экстракции неорганических веществ органическими растворителями.

* * *

30 марта с. г. были объявлены выборы по всем отделениям Академии наук СССР на 26 вакансий академиков и 48 — членов-корреспондентов АН СССР. По Отделению химических наук АН СССР на 16 вакансий (6 — академиков и 10 — членов-корреспондентов) было зарегистрировано 112 кандидатов, в том числе 20 — в академики и 92 — в члены-корреспонденты АН СССР. Наибольшее число кандидатов в члены-корреспонденты было выдвинуто по специальностям: техническая химия — 32 кандидата, органическая химия — 25 кандидатов, физическая химия — 17 кандидатов и т. д.

20 июня с. г. общее собрание Академии наук СССР избрало по Отделению химических наук академиками А. А. Гринберга, М. И. Кабачника, С. С. Медведева, В. И. Спицына, И. В. Тананаева и М. М. Шемякина и утвердило произведенные Отделением выборы следующих членов-корреспондентов АН СССР: А. Н. Башкирова, К. А. Большакова, В. М. Вдовенко, Б. А. Долгоплоска, А. А. Короткова, В. Г. Левича, Ю. Г. Мамедалиева, Г. А. Разуваева, О. А. Реутова, Р. Х. Фрейдлину, Н. М. Эмануэля и С. Ю. Юнусова.

Академики по специальности «неорганическая химия»

Александр Абрамович Гринберг — один из крупнейших советских химиков-неоргаников, известный своими трудами по химии комплексных соединений. Основные исследования А. А. Гринберга посвящены вопросам физико-химического обоснования координационной теории, стереохимии платиновых металлов, окислительно-восстановительных превращений и кислотноосновных равновесий в растворах комплексных соединений, химической технологии. А. А. Гринбергом предложен новый метод определения строения геометрических изомеров («метод Гринберга»), обоснованы координационные формулы комплексных соединений двухвалентной платины и создана стереохимия палладия; разработан ряд новых объемных методов определения платины и иридия, и на основе обширных исследований высказаны интересные соображения о механизме возникновения окислительных потенциалов комплексных соединений платиновых металлов.

А. А. Гринберг распространил теорию кислот и оснований Косселя на комплексные аммиакаты, дал экспериментальную проверку теории аминокислот Н. Бьеррума. Работы по магнитной восприимчивости платины и палладия позволили ему выяснить характер связи в комплексных соединениях этих металлов. Цикл его экспериментальных и теоретических работ посвящен закономерности транс-влияния И. И. Черняева. А. А. Гринберг впервые предложил объяснение этого явления на основе поляризационных представлений. Экспериментальный материал последних лет позволил ему открыть явление цис-влияния. А. А. Гринберг широко исследовал, кроме комплексных соединений платины, производные урана, тория, циркония и других редких элементов, связанных с химией ядерного горючего. Особо следует отметить выполненные им систематические исследования комплексных соединений урана.

А. А. Гринберг является пионером в области применения меченых атомов для изучения равновесий и подвижности атомов в комплексных соединениях. В настоящее время изотопный обмен, вместе с другими методами, применен им для решения вопроса о механизме реагирования комплексных соединений в растворах. Одновременно с крупными теоретическими работами им решен ряд важных задач химической технологии. А. А. Гринбергом опубликовано около 130 научных работ, в том числе монография «Введение в химию комплексных соединений», удостоенная Сталинской премии в 1946 г.

Виктор Иванович Спицын — крупный ученый в области неорганической химии, химии и технологии редких и радиоактивных элементов. Ранние его работы по химии молибдена и вольфрама, а именно — изучению состава изополивольфраматов и реакций их восстановления, получению химически чистого молибдата аммония и других были использованы еще в 20-х годах при организации в СССР производства вольфрама и молибдена. Выполненные им в 1928—1934 гг. работы по изучению механизма реакций хлорирования окислов бериллия, алюминия, ниобия, тантала и других элементов сыграли важную роль, в частности, при организации

производства металлического бериллия. В. И. Спицын изучал вопросы летучести и термической устойчивости различных неорганических веществ: хлоридов, сульфатов и других соединений. При помощи современных физико-химических методов и, в частности, изотопного обмена им с сотрудниками детально изучены строение, свойства и условия образования важнейших комплексных соединений молибдена и вольфрама. В результате этих исследований, используя представления о водородной связи, он предложил в 1957 г. новую теоретическую трактовку строения аквополи- и гетерополисоединений — важного класса неорганических комплексных соединений.

В течение ряда лет В. И. Спицын с сотрудниками ведет широкие исследования по химии урана. Им были изучены уранаты различных элементов, их состав и свойства, условия образования, кристаллическая структура и термическая устойчивость. Эти исследования позволили дать теоретическое обоснование ряду производственных процессов. В последние годы под руководством В. И. Спицына проводилось исследование различных радиоактивных изотопов, способов их выделения и концентрирования. Им выполнен также ряд исследований по изотопному обмену водорода и кислорода в различных кислородных соединениях с использованием дейтерия и кислорода-18. В 1955 г. В. И. Спицыным с сотрудниками опубликовано руководство «Методы работы с применением радиоактивных индикаторов».

Иван Владимирович Тананаев — один из крупнейших ученых в области неорганической и аналитической химии. Фундаментальные исследования выполнены им по химии фтора и применению физико-химического анализа в аналитической химии редких элементов. Совместно с сотрудниками И. В. Тананаевым выполнены исследования по химии более двадцати элементов — лития, рубидия, цезия, церия, празеодима, неодима, самария, титана, циркония, графния, ниобия, тантала, тория, германия, селена, теллура и урана. Особое внимание И. В. Тананаевым было обращено на изучение состава, свойств и реакционной способности фторидов, оксалатов, ферроцианидов и гидроокисей, что позволило выявить ряд закономерностей, а также внести ценные предложения для промышленности редких металлов и актинидов. Так, И. В. Тананаевым с сотрудниками предложены технологические схемы извлечения рубидия и цезия из солевого сырья (ферроцианидный способ), получения бериллия, актинидов и других металлов (фторидные способы).

В настоящее время И. В. Тананаев разрабатывает вопросы химии растворов неорганических соединений. Одновременное применение в этих исследованиях разнообразных физико-химических методов позволило более полно охарактеризовать состояние растворенных веществ с точки зрения состава и прочности. Открытая И. В. Тананаевым особая прочность не сполна замещенных ионов, содержащих фтор, определяющая характер процесса растворения и осаждения фторидов, широко используется в аналитической химии и в ряде промышленных методов. И. В. Тананаевым, совместно с сотрудниками, предложены новые аналитические методы определения большого числа элементов, а также примесей в чистых веществах, имеющих важное значение в современной технике. Им опубликовано более 170 научных работ. Результаты научной деятельности И. В. Тананаева дважды отмечены Сталинской премией.

Академики по специальности «органическая химия»

Мартин Израилевич Кабачник — один из крупнейших советских химиков-органиков, известный исследованиями в области теоретической органической химии и химии фосфорорганических соединений, автор более 170 научных работ. Работы М. И. Кабачника в области органической химии посвящены изучению вопросов таутомерии и двойственной реакционной способности. Им разработана количественная теория таутомерного равновесия как кислотно-основного протолитического равновесия. Применение этой теории к решению конкретных вопросов таутомерии и химии таутомерных веществ дало важные результаты. Были решены вопросы о кислотных свойствах отдельных кетонных и энольных форм, влияние этой кислотности на положение равновесия и о роли растворителя. Был дан теоретический вывод ранее известных эмпирических формул, разработаны новые потенциометрический и калориметрический методы определения констант таутомерного равновесия. В последнее время М. И. Кабачник систематически исследует количественную связь строения таутомерных форм и положения равновесия. Интересно решение М. И. Кабачником вопроса об участии в таутомерном кетоэнольном равновесии обоих геометрических изомеров энола.

Синтетические исследования М. И. Кабачника в области фосфорорганических соединений проводились с целью нахождения новых практически важных веществ, главным образом физиологически активных, а также для разработки новых методов синтеза. Им найден ряд новых методов синтеза фосфорорганических соединений и осуществлен синтез многих новых типов этих веществ. В годы Отечественной войны М. И. Кабачником был выполнен ряд синтетических исследований, отмечен-



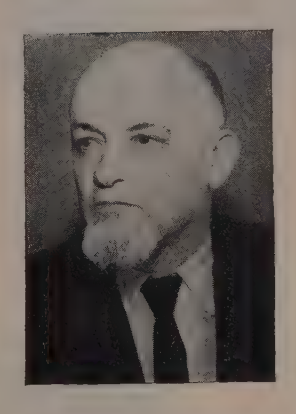
Член-корреспондент
Г. Б. БОКИЙ



Член-корреспондент
Г. К. БОРЕСКОВ



Член-корреспондент
В. В. ВОЕВОДСКИЙ



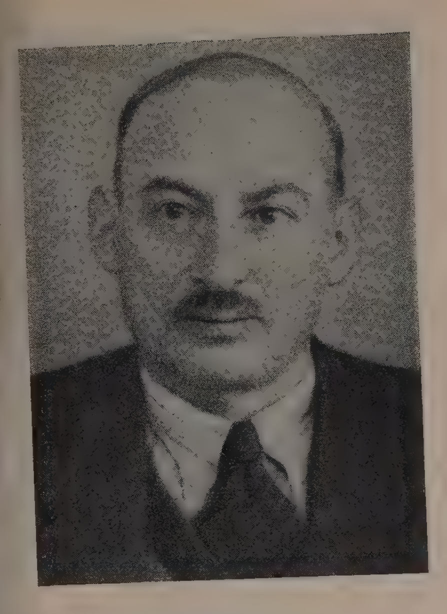
Член-корреспондент
Н. Н. ВОРОЖЦОВ



Член-корреспондент
А. А. КОВАЛЬСКИЙ



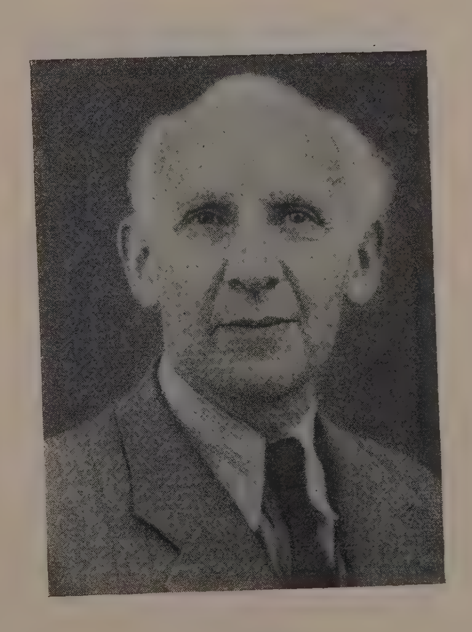
Член-корреспондент
А. В. НИКОЛАЕВ



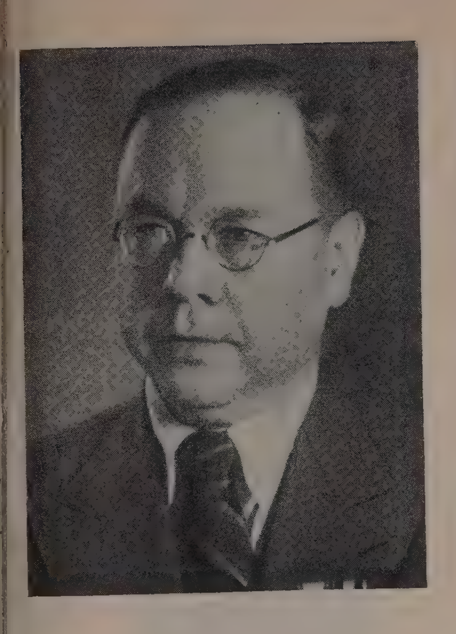
Академик
А. А. ГРИНБЕРГ



Академик
М. И. КАБАЧНИК



Академик
С. С. МЕДВЕДЕВ



Академик
В. И. СПИЦЫН



Академик
И. В. ТАНАНАЕВ



Академик
М. М. ШЕМЯКИН



Член-корреспондент
А Н. БАШКИРОВ



Член-корреспондент
К. А. БОЛЬШАКОВ



Член корреспондент
В. М. ВДОВЕНКО



Член-корреспондент
Б. А. ДОЛГОПЛОСК



Член-корреспондент
А. А. КОРОТКОВ



Член-корреспондент
В. Г. ЛЕВИЧ



Член-корреспондент
Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ



Член-корреспондент
Г. А. РАЗУВАЕВ



Член-корреспондент
О. А. РЕУТОВ



Член-корреспондент
Р. Х. ФРЕЙДЛИНА



Член-корреспондент
Н. М. ЭМАНУЭЛЬ



Член-корреспондент
С. Ю. ЮНУСОВ

ных Сталинской премией в 1946 г. Систематические исследования в области синтеза новых фосфорорганических инсектисидов, начатые М. И. Кабачником с сотрудниками в 1953 г., привели к получению новых инсектисидов, столь же активных, как известные ранее, но менее токсичных для людей и животных. При этом было получено и испытано свыше 200 новых фосфорорганических инсектисидов. Один из них — препарат «М-81», рекомендован для применения в сельском хозяйстве и начато его производственное освоение.

Большой круг исследований выполнен М. И. Кабачником по синтезу и изучению свойств α-аминофосфиновых кислот. Эти работы привели к получению фосфорорганических комплексов, обладающих высокой комплексообразующей способностью. Всего М. И. Кабачником с сотрудниками синтезировано свыше 700 новых фосфорорганических веществ, часть из которых представляет значительный практический интерес.

Михаил Михайлович Шемякин — один из крупнейших советских химиков-органиков, известный своими работами по химии природных и биологически активных соединений, а также по теоретической органической химии, синтетической химии и биохимии. За последнее десятилетие М. М. Шемякин особенно широко развернул исследования по химии и биохимии антибиотиков. В этой области им был сделан ряд первостепенных открытий, в частности по химии ценного антибиотика хлоромицетина, синтез которого был впервые осуществлен в его лаборатории, а затем было организовано промышленное получение его рацемата (синтомицина) и самого антибиотика (левомицетина). М. М. Шемякиным разработаны различные методы синтеза и осуществлено получение многочисленных аналогов хлоромицетина. Дальнейшие исследования позволили ему установить ряд важных зависимостей между строением и антибиотической активностью в этой группе соединений и изучить первые ступени механизма действия хлормицетина. Эти работы впервые создали предпосылки к направленному поиску высокоактивных аналогов хлормицетина. Принципиальное значение имеют также исследования М. М. Шемякина по химии практически ценных тетрациклиновых антибиотиков — ауреомицина (биомицина), террамицина и др., где им был разрешен неясный вопрос об их строении, а в последнее время разработаны основные пути синтеза этих сложных соединений. М. М. Шемякиным недавно осуществлен синтез противоракового антибиотика саркомицина; им также изучены строение, свойства, вопросы биогенезиса ряда других антибиотиков — стрептомицинов, патулина, аллицина и др. Современное состояние химии антибиотиков исчерпывающе освещено в его фундаментальной монографии «Химия антибиотических веществ», вышедшей вторым изданием.

Крупные исследования выполнены М. М. Шемякиным по химии и биохимии витаминов. Им разработаны и внедрены в производство простые методы синтеза кровесвертывающих средств — витамина K_3 и его бисульфитного производного. Теоретические исследования в области витаминов группы B_6 привели в 1952—1953 гг. М. М. Шемякина и А. Е. Браунштейна к весьма важному обобщению в биохимии — созданию теории процессов аминокислотного обмена, катализируемых фосфопиридоксалевыми энзимами. Эта теория позволила объяснить, с единой точки зрения, сущность многочисленных типов биохимических процессов. В последние годы М. М. Шемякиным проведен ряд важных исследований по химии аминокислот и пептидов. Им открыт общий путь синтеза α-замещенных α-аминокислот, изучены их свойства и найдены пути их введения в пептиды; разработаны общие методы синтеза многих аминокислот, меченных C^{14} и N^{15}, выпускаемых сейчас для биологических исследований.

Многочисленные теоретические работы М. М. Шемякина посвящены изучению характера и механизма ряда химических реакций. Более 20 лет им проводились работы по окислительно-гидролитическим превращениям органических соединений, приведшие к важным теоретическим обобщениям. М. М. Шемякиным опубликовано более 140 научных работ.

Академик по специальности «химия высокомолекулярных соединений»

Сергей Сергеевич Медведев — один из ведущих ученых по химии высокомолекулярных соединений, особенно известный своими исследованиями в области полимеризационных процессов. С. С. Медведев создал теорию полимеризационных процессов, которая успешно применяется к решению ряда практических проблем в области получения пластических масс и каучукоподобных материалов. В результате исследований широкого круга процессов полимеризации С. С. Медведевым впервые была установлена природа многочисленных реакций полимеризации как цепных процессов, протекающих через свободные радикалы. Подробное изучение многообразных взаимодействий свободных радикалов с веществами, находящимися или образующимися в полимеризационных средах, привело к выяснению механизма этих процессов, что дало возможность управлять процессами радикальной полимеризации и регулировать свойства получаемых полимеров. Большое научное и практическое значение имеют работы С. С. Медведева по изучению эмульсионной

полимеризации, в результате которых были развиты новые представления о механизме этих процессов, обобщающие найденные экспериментальные закономерности. Весьма интересны его исследования в области ионной полимеризации. С. С. Медведевым впервые были синтезированы новые эластичные материалы с повышенной теплостойкостью.

Новые ценные данные получены С. С. Медведевым по радиационной химии. Найдены пути эффективного проведения полимеризации этилена при помощи радиации с получением кристаллического полиэтилена. Выяснены особенности сшивки полимерных цепей при действии на них ядерных излучений. Установлены особенности действия излучения на многокомпонентные системы, связанные с перераспределением первично поглощенной энергии излучения. Успешно развиваются его работы в области термоокислительного распада полимеров с целью их стабилизации.

Работы С. С. Медведева и его учеников оказывают большое влияние на развитие учения о химической кинетике цепных процессов. С. С. Медведевым опубликовано около 100 научных работ; его исследования в области полимеризационных процессов отмечены Сталинской премией.

Члены-корреспонденты Академии наук СССР по специальности «органическая химия»

Григорий Алексеевич Разуваев — видный химик-органик, посвятивший свои исследования химии свободных радикалов в растворах и химии металлоорганических соединений. Наиболее важными его исследованиями являются работы по превращениям свободных радикалов, генерированных в среде различных растворителей. Растворители, как правило, активно участвуют в реакциях, вызываемых свободными радикалами. Г. А. Разуваевым детально изучен характер этих реакций. При этом большую роль сыграло применение им метода меченых атомов, позволившее выявить существенные стороны весьма сложного взаимодействия свободных радикалов с растворителями. Г. А. Разуваевым установлен и изучен ряд интересных случаев цепного механизма реакций свободных радикалов в жидкой фазе. За исследования в области химии свободных радикалов в растворах Г. А. Разуваеву присуждена Ленинская премия в 1958 г.

Работы Г. А. Разуваева в области элементоорганических соединений были начаты им еще в 1928 г. с изучения вытеснения водородом под давлением металлов (ртуть, олово, свинец, мышьяк, сурьма, висмут) из органических производных в различных растворителях. Большое внимание было уделено им исследованию органических производных мышьяка. Было изучено действие аммиака на галоидоарсины, выделены легко гидролизующиеся первичные продукты реакции, получены мышьяковые производные хлорстирола, исследовано окисление йодом трехвалентных соединений мышьяка и др. Исследованы реакции нитрования, бромирования и разрыва ядра гетероциклических мышьяковых соединений. Г. А. Разуваевым опубликовано более 180 научных работ.

Рахиль Хацкелевна Фрейдлина — крупный ученый в области органической химии и, в частности, химии элементоорганических соединений. Исследования Р. Х. Фрейдлиной по химии металлоорганических соединений охватывают соединения металлов: Mg, Hg, B, Tl, Si, Zr, Sn, Pb, As, Sb; в области элементоорганических соединений ею выполнен ряд работ по химии титана, кремния и соединений многовалентного йода. Наиболее обширны исследования Р. Х. Фрейдлиной в области реакции теломеризации, превращений теломеров и использования этих реакций в промышленности.

В области металлоорганической химии Р. Х. Фрейдлиной принадлежит ряд новых важных методов синтеза: она исследовала двойственное поведение предельных и непредельных α- и β-замещенных алифатических соединений ртути, свинца, таллия и показала, что эти соединения являются истинными металлоорганическими веществами, а не комплексными соединениями. Р. Х. Фрейдлина детально изучила химию органических соединений титана, получила первые низшие полимеры полититаноксанового типа, разработала основные методы синтеза в этой области. Позднее эти методы были распространены на область химии циркония. В области химии кремния Р. Х. Фрейдлиной удалось открыть реакцию термической теломеризации олефинов с силикахлороформом и органическими производными силана. Новая реакция позволяет получить новые силоксановые полимеры.

Исследование химических превращений теломеров α, α, α, ω-тетрахлоралканов и родственных соединений привело Р. Х. Фрейдлину к установлению сравнительной химической характеристики реакционной способности разнообразных хлорсодержащих функций — дихлорметильной, трихлорметильной, трихлорвинильной и других в предельных и непредельных соединениях. Р. Х. Фрейдлиной разработаны новые методы перехода от соединений, имеющих различные хлорсодержащие функции, к разнообразным типам полифункциональных органических веществ, являющихся промежуточными продуктами для получения синтетических смол, волокон, пластификаторов, смазочных и душистых веществ. Ее исследованиями было положено начало новой области гомолитических перегруппировок алифатических соединений

в растворах. Всего Р. Х. Фрейдлиной опубликовано более 100 научных работ, в том числе монография «Синтетические методы в области химии металлоорганических соединений мышьяка».

Результаты научной работы Р. Х. Фрейдлиной и руководимого ею коллектива внедряются в промышленность; создан новый промышленный процесс синтеза ω-аминоэнантовой и ω-аминопеларгоновой кислот и сопутствующих продуктов. Из этих кислот получены новые волокна «энант» и «пеларгон».

Сабир Юнусович Юнусов — крупный ученый в области органической химии, известный своими исследованиями по химии алкалоидов. Под его руководством проводятся широкие систематические исследования по химии алкалоидов на базе дикорастущей флоры среднеазиатских республик. В результате этих исследований С. Ю. Юнусовым с сотрудниками опробовано на содержание алкалоидов 4000 растений Средней Азии и установлено, что 800 видов являются алкалоидоносами; в 200 видах было определено процентное содержание алкалоидов. С. Ю. Юнусовым с сотрудниками выделено 150 алкалоидов, в том числе 81 новый. Основное внимание уделялось изучению структуры основного скелета впервые открытых алкалоидов; полностью или частично расшифровано строение 28 алкалоидов; они относятся к группам апорфина, бензилтетрагидроизохинолина, фенантрена, индола, индофенантридина, хинолина, акридина, пирролизидина и трифенилидина. С. Ю. Юнусовым изучены общие реакции апорфиновых алкалоидов, что позволило предсказать и доказать строение изотебаина, таликмидина и таликмина.

С. Ю. Юнусовым исследована роль и динамика накопления алкалоидов в растениях и даны рекомендации о наиболее рациональных сроках сбора технического сырья для производства алкалоидов; его работы по выявлению действующих начал ядовитых сорняков помогли вскрыть причину опасных заболеваний людей и животных и найти эффективные меры по предотвращению этих заболеваний.

Член-корреспондент Академии наук СССР по специальности «органическая химия и химия меченых атомов»

Олег Александрович Реутов — крупный химик-органик, основные научные работы которого посвящены химии металлоорганических соединений, теории органической химии и химии меченых атомов. Большая группа исследований О. А. Реутова связана с разработкой новых методов синтеза металлоорганических соединений, изучением их свойств и выяснением путей их практического использования. Он предложил более 25 новых методов синтеза металлоорганических соединений ртути, мышьяка, сурьмы, висмута, олова и свинца. На основе полученного им обширного экспериментального материала О. А. Реутов выяснил сложный вопрос о механизме получения металлоорганических соединений через диазосоединения; он выдвинул и экспериментально обосновал новые представления о гетеролитическом механизме этих реакций. О. А. Реутов организовал широкое изучение бактерицидных свойств многих десятков металлоорганических соединений, среди которых были найдены очень активные, действующие на широкий спектр бактерий в миллионных разбавлениях. В результате этих исследований создан высокоэффективный дезинфекционный препарат «диоцид», имеющий практическое значение и выпускаемый в промышленных масштабах.

Второе направление работ О. А. Реутова связано с изучением механизма реакций замещения у атома углерода. Наиболее важные результаты получены им при изучении механизма реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода в результате комбинированного использования стереохимического и кинетического методов. Интересные результаты получены О. А. Реутовым при изучении гомолитических и электрофильных реакций замещения у атома углерода методом изотопного обмена. Эти работы представляют принципиальный интерес, так как закономерности, открытые им на модельных изотопных реакциях, могут быть перенесены на соответствующие синтетические реакции, важные для получения металлоорганических соединений. Кроме того, эти работы открывают новые перспективы для выяснения строения активных комплексов. О. А. Реутовым опубликовано около 100 научных работ, в том числе монография «Теоретические проблемы органической химии» (1956 г.).

Члены-корреспонденты АН СССР по специальности «химия высокомолекулярных соединений»

Борис Александрович Долгоплоск — крупный ученый в области органической химии и химии высокомолекулярных соединений. Научные работы Б. А. Долгоплоска посвящены главным образом изучению механизма полимеризационных процессов, ингибирования радикальных процессов, синтезу новых видов синтетического каучука. Первая группа его работ по химии полимеров связана с изучением явления окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов. Результаты работ по изучению активирующего действия различных восстановителей на процесс разложения диазоаминобензола и на процесс полимеризации были внедрены в промышленность (эмульсионная полимеризация бутадиена) и удостоены Сталинской премии.

Б. А. Долгоплоском проведен ряд работ по синтезу новых полимеров, изучению связи между структурой полимеров и их свойствам. Многие работы реализованы на заводах синтетического каучука. Систематические исследования явления окислительно-восстановительного инициирования привели его к разработке и изучению новых систем, способных инициировать при низкой температуре различные радикальные процессы. Теоретические исследования Б. А. Долгоплоска, обобщенные в монографии «Исследования в области полимеризации», отмечены Сталинской премией в 1948 г. Ряд работ выполнен им по изучению реакций различных свободных радикалов в растворах. Ингибирование радикальных реакций изучалось Б. А. Долгоплоском на процессах термической и инициированной полимеризации, окисления углеводородов и распада перекисей. В последние годы Б. А. Долгоплоском широко развернуты работы по изучению процесса каталитической полимеризации. На основе каталитического метода полимеризации синтезированы твердые термостабильные полимеры бутадиена и изопрена с высокой температурой размягчения.

Алексей Андреевич Коротков — видный ученый в области химии высокомолекулярных соединений. Он принимал активное участие в организации производства синтетического каучука; им разработан промышленный метод окисления этилена в окись этилена, проведены исследования по промышленному синтезу ряда продуктов из окиси этилена, по выделению этилена из отходящих газов производства СК. Под руководством А. А. Короткова выполнены работы по усовершенствованию способов переработки побочных продуктов производства синтетического каучука (высших спиртов и углеводородов), по синтезу этиленциангидрина и нитрила акриловой кислоты и т. п. Его систематические исследования по полимеризации двуэтиленовых и виниловых соединений щелочноорганическими катализаторами привели к важным теоретическим результатам: установлено влияние природы радикала в литийорганических соединениях на скорость реакции полимеризации; открыто влияние на направление реакции полимеризации изопрена и дивинила комплексообразующих соединений, обнаружена зависимость констант сополимеризации от природы металла в металлоорганических соединениях и от природы растворителя, изучена кинетика полимеризации дивинила, изопрена, диизопропенила, стирола металлоорганическими соединениями.

А. А. Коротков создал метод полимеризации дивинила в непрерывно действующей аппаратуре. Полученный каучук обладает высокой морозостойкостью и наиболее правильной микроструктурой. Большой заслугой А. А. Короткова является осуществленный им синтез полиизопренового каучука, близкого по свойствам и строению к натуральному каучуку. Им разработана технология и получено более 100 *т* каучука СКИ. В последнее время А. А. Коротков начал исследования по изучению механизма действия новых катализаторов на основе галогенидов металлов переменной валентности и металлоорганических соединений.

Член-корреспондент АН СССР по специальности «радиохимия»

Виктор Михайлович Вдовенко — крупный ученый-радиохимик, автор более 90 научных работ, главным образом по радиохимии и неорганической химии. Первые его работы посвящены изучению поведения ионов в сложных системах. В свете теории обмена ионов В. М. Вдовенко исследовал также влияние поглощения ионов твердыми электролитами на электрохимические свойства последних. В это же время им был выполнен ряд работ по гидрохимии, а затем — исследования по адсорбции радия на стекле.

Основные научные работы В. М. Вдовенко выполнены в послевоенные годы и имеют большое значение для народного хозяйства страны. Возглавив большой коллектив научных сотрудников, он широко развил научное направление, начатое Б. А. Никитиным, существенно пополнил его идеи, дал им экспериментальное обоснование и внедрил свои работы в производство. Особый интерес, как теоретический, так и практический, представляют работы В. М. Вдовенко по исследованию распределения радиоактивных элементов между двумя несмешивающимися растворителями. Было изучено распределение нитратов урана, нептуния, плутония и ряда нитратов других элементов между водными растворами и некоторыми кислородсодержащими органическими растворителями. Результаты проведенных исследований открыли возможность применения экстракционного метода для выделения урана и плутония из водных растворов и очистки их от осколочных элементов. Разработаны основные принципы экстракционного метода переработки облученного урана. В. М. Вдовенко является одним из наиболее авторитетных ученых в области экстракционной химии.

Члены-корреспонденты АН СССР по специальности «физическая химия»

Вениамин Григорьевич Левич является крупным физиком-теоретиком, работающим в области кинетики физико-химических процессов и химической технологии. Им создано новое важное направление — физико-химическая гидродинамика. В. Г. Левичем дана общая теория переноса частиц и энергии к границам раздела

фаз в движущейся жидкости, имеющая большое значение для физической химии в целом и особенно для развития количественной теории технологических процессов. В. Г. Левичем сделан крупный вклад в кинетику электрохимических реакций, создана теория концентрационной поляризации в движущейся среде, количественная теория полярографических максимумов, развита теория неравновесного двойного слоя на границе металл — раствор. Им разработан широкий круг вопросов капиллярной гидродинамики, учитывающей влияние поверхностного натяжения на движение жидкостей. В последнее время В. Г. Левич развивает новое актуальное направление — теорию границы полупроводник — раствор электролита. В 1952 г. вышла в свет монография В. Г. Левича «Физико-химическая гидродинамика», содержащая обобщение ряда его работ и получившая широкую известность. Работы В. Г. Левича нашли применение в различных отраслях химии и химической технологии.

Николай Маркович Эмануэль — один из ведущих ученых в области химической кинетики, автор более 80 опубликованных научных работ по вопросам экспериментального обоснования цепной теории, изучения механизма гомогенного катализа и химической индукции, создания новых принципов стимулирования медленных цепных разветвленных реакций и управления этими процессами. Большой цикл работ Н. М. Эмануэля посвящен исследованию промежуточных продуктов окисления. Им впервые было открыто образование промежуточных продуктов свободно-радикального типа в ходе медленных цепных разветвленных реакций, изучено их кинетическое поведение и осуществлена спектроскопическая идентификация, подтвержден важный вывод цепной теории об образовании высоких концентраций активных центров в ходе цепного разветвленного процесса. Н. М. Эмануэлем разработан оригинальный кинетический метод исследования промежуточных продуктов, позволяющий изучать их кинетику в ходе процесса.

Н. М. Эмануэль открыл новый механизм гомогенного катализа в реакциях окисления углеводородов. Он показал, что гомогенный катализ осуществляется в виде последовательности двух разделяющихся во времени цепных реакций различного механизма. Им предложен новый принцип газового инициирования цепных реакций окисления органических веществ в жидкой фазе, согласно которому инициирующее воздействие осуществляется только в начальный период развития реакции. Н. М. Эмануэль выдвинул общую проблему перевода многих газофазных окислительных процессов с режимов высокотемпературного газового окисления на режимы «мягкого» низкотемпературного окисления в жидкой фазе с использованием принципа газового инициирования. Эти работы перспективны для химической промышленности. В 1958 г. за работы в области цепных реакций Н. М. Эмануэлю присуждена Ленинская премия.

Члены-корреспонденты АН СССР по специальности «техническая химия»

Андрей Николаевич Башкиров — крупный ученый в области химии и химической технологии. Он является пионером синтеза в СССР искусственного жидкого топлива из окиси углерода и водорода. В результате обширных исследований А. Н. Башкировым и его сотрудниками разработан ряд оригинальных синтезов на основе окиси углерода и водорода с применением новых железных катализаторов: высокопроизводительный синтез углеводородов, синтез этилового спирта, синтез высших спиртов, прямой синтез алкиламинов и др. Большое значение имеют работы А. Н. Башкирова и сотрудников в области химизма и механизма синтезов из окиси углерода и водорода. Им впервые доказана общность механизма синтеза углеводородов на кобальтовых и железных катализаторах, выяснена роль реакции конверсии окиси углерода водой, установлены важные закономерности каталитического действия плавленых железных катализаторов. Исследованиями А. Н. Башкирова с применением радиоактивных изотопов экспериментально доказано единство механизма образования из окиси углерода и водорода различных органических соединений.

С 1946 г. А. Н. Башкиров работает в области окисления углеводородов. Глубокое изучение химизма этого процесса привело его к открытию способов управления и осуществления синтезов высших спиртов, кетонов, гликолей, сложных эфиров. В ближайшие годы намечено ввести в строй ряд крупнотоннажных заводов по производству высших жирных спиртов методом А. Н. Башкирова. Им также разработаны метод обессеривания жидких нефтепродуктов и оригинальный метод получения непредельных углеводородов из дигалоидозамещенных углеводородов. На основе этого создан новый промышленный метод выделения стирола и индена из сырого бензола. А. Н. Башкировым опубликовано более 100 научных работ.

Кирилл Андреевич Большаков — крупный ученый в области химии и технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Он принимал участие в исследованиях по извлечению ванадия из железных руд Керченского полуострова и титано-магнетитов Урала. Эти работы были завершены организацией в СССР производства ванадия. За разработку технологии производства феррованадия К. А. Большакову была присуждена Сталинская премия.

Дальнейшая научная деятельность К. А. Большакова была посвящена проблеме получения кобальта из отечественных полиметаллических руд; им разработана технология получения кобальта из мышьяковистых и других руд. Эти работы положили начало промышленному получению кобальта в СССР.

В результате многочисленных исследований К. А. Большакова по вопросам получения рассеянных элементов из отходов и полупродуктов производства было организовано промышленное получение чистых галлия, индия, таллия и рения.

Большой интерес представляют работы К. А. Большакова по изучению физико-химических основ технологических процессов получения редких элементов и малых металлов (процесса получения сурьмы и висмута методом осадительной плавки, процессов хлорирующего и сульфатизирующего обжига кобальто-никелевых руд и продуктов их переработки, условий осаждения соединений редких элементов из растворов и т. д.).

За последние годы К. А. Большаковым выполнен ряд важных исследований, результаты которых отмечены Сталинской премией.

Юсуф Гейдарович Мамедалиев — крупный специалист в области химии нефти. Его работы по исследованию реакций алкилирования ароматических, парафиновых и циклопарафиновых углеводородов послужили основой промышленного синтеза высококачественных компонентов авиационных топлив. За эти исследования Ю. Г. Мамедалиеву присуждена Сталинская премия. Им были проведены также обширные исследования по алкилированию бензола и его производных, нафталина, антрацена, фенантрена и ряда цикланов с дальнейшим превращением синтезированных при этом алкилзамещенных углеводородов в соответствующие алкиларилсульфонаты различных металлов — новые мономеры и эмульгаторы для каучуковой промышленности и эффективные присадки для улучшения качества смазочных масел и топлив.

Исследования Ю. Г. Мамедалиева в области галоидирования нефтяных газов имеют большое теоретическое и практическое значение для нефтехимической промышленности. Ряд разработанных Ю. Г. Мамедалиевым процессов подготовлен к производственному осуществлению (производство четыреххлористого углерода, хлористого метила, бромистого метилена и др.). Большая исследовательская работа проведена им по каталитической переработке нефтепродуктов, созданию методов получения высококачественных реактивных топлив, синтетическим моющим средствам на базе отходов нефтяной промышленности. Ю. Г. Мамедалиевым опубликовано более 100 научных работ и ряд монографий.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 10 р. 50 к.